Chem. 256 ca

LEHRBUCH

DER

ANORGANISCHEN CHEMIE

VON

Dr. V. v. Richter,

A. O. PROFESSOR DER UNIVERSITÄT BRESLAU.

MIT 89 HOLZSCHNITTEN UND EINER SPECTRALTAFEL.

FÜNFTE NEU BEARBEITETE AUFLAGE.

4. A. ad.

2706

BONN

VERLAG VON MAX COHEN & SOHN (FR. COHEN)

1886.

G. n. 1184.

Chem. 256 ca

BIBLIOTHECA REGIA MONACENSIS

Das Recht der Uebersetzung in fremde Sprachen behalten sich Verfasser und Verleger vor.

270 G

AUGUST KEKULÉ

IN HOHER VEREHRUNG

gewidmet

vom Verfasser.

BIBLIOTHECA REGIA MONACENSIS

Vorwort zur fünften Auflage.

Die vorliegende fünfte Auflage des Buches schliesst sich der vierten in weiterer Ausführung an. Wie bei dieser war es auch gegenwärtig mein Bestreben, die Lehren der drei grossen Verallgemeinerungen der Chemie, — der Valenztheorie, des Gesetzes der Periodicität und der Thermochemie, — immer mehr zu einem einheitlichen Gesammtbilde zu verschmelzen und der denkenden Erkenntniss des Studirenden zu erschliessen. Hierbei erschien es angezeigt, die Energieverhältnisse der chemischen Körper immer mehr in den Vordergrund der theoretischen Entwicklung zu stellen, wie das bisher nur mit den Gewichts- und Volumverhältnissen gebräuchlich war. Substanz und Energie sind in gleicher Weise in ihren Wechselbeziehungen bei der Betrachtung der chemischen Erscheinungen zu berücksichtigen. Dazu war es nothwendig, der sich anbahnenden Richtung in der Chemie entsprechend, die chemisch-physikalischen Erscheinungen, so namentlich die wichtigen Vorgänge der Dissociation, etwas eingehender zu behandeln.

Das factische Detail wurde wie früher einer weiteren Sichtung, Berichtigung und Ergänzung unterzogen, und fanden hierbei auch die grossen Neuerungen in der chemischen Industrie die nöthige Erwähnung und kurze Besprechung. Ich hielt es aber nicht für richtig, wie das von einer einseitigen Kritik jetzt vielfach verlangt wird, das Buch zu einem technischen Compendium oder chemischen Receptbuch zu gestalten. Die Vorlesungen der allgemeinen Chemie an Hochschulen, welche zu begleiten und zu

ergänzen dieses Lehrbuch eben bestimmt ist, dienen ja nicht speziellen technischen oder gewerblichen Interessen, — sondern sie haben die Aufgabe, dem Zuhörer die Chemie als Geisteswissenschaft vorzuführen, sie seinem denkenden Verständniss zu erschliessen. Auf dieser wissenschaftlichen Durchdringung beruhen eben die grossen deutschen Erfolge auch in der Technik.

Breslau, December 1885.

V. v. Richter.

Vorwort zur ersten Auflage.

Vorliegendes Lehrbuch verfolgt ein wesentlich didaktisches Ziel. Es soll dem Anfänger ein auf den neuesten Ansichten der Wissenschaft beruhendes, klares und deutliches Bild der allgemeinen, sogenannten anorganischen Chemie geben und ihn zu einem selbstthätigen, denkenden Erfassen der chemischen Erscheinungen anregen. Hierzu ist eine systematische Darstellung der neuesten Resultate nicht genügend; es müssen zugleich die Methoden entwickelt werden, nach denen diese Resultate erhalten sind; es müssen namentlich die Beziehungen zwischen Thatsache und Theorie klargelegt werden, um dem Anfänger eine bewusste Auffassung und richtige Würdigung der letztern zu ermöglichen.

Betrachtet man die jetzt existirenden elementaren Lehrbücher der anorganischen Chemie, so gewahrt man in fast allen eine strenge Sonderung zwischen Thatsache und Theorie. Gewöhnlich werden die einzelnen chemischen Körper in einem speciellen Theile rein descriptiv abgehandelt, während alle Verallgemeinerungen und Abstractionen in Einleitungen dargelegt werden, die für den Anfänger anerkanntermassen kaum verständlich sind, deren mehr oder weniger dogmatische Entwickelung aber leicht in demselben die irrthümliche Ansicht von der Abschlossenheit der chemischen Theorien hervorgerufen und dadurch einem selbstthätigen kritischen Erfassen derselben hinderlich sein kann. Die Chemie ist nun nicht mehr eine bloss descriptive Wissenschaft; Empirie und Abstraction sind in ihr auf's engste verbunden. Anderseits aber ist sie noch nicht zu der Abgeschlossenheit gelangt,

wo es möglich wäre, von wenigen allgemeinen Grundsätzen aus die einzelnen Erscheinungen deductiv abzuleiten. Eine dogmatische Behandlung derselben und namentlich der jetzt im Vordergrunde stehenden Lehre von der Atomverkettung ist daher noch nicht gut möglich.

Die Ausgleichung der in den Lehrbüchern herrschenden Sonderung zwischen Thatsache und Theorie, die richtige Feststellung ihrer Beziehungen zu einander ist gegenwärtig fast ausschliesslich dem chemischen Unterrichte überlassen, welcher freilich nicht entbehrt oder ersetzt werden kann. Es wird aber ein elementares Lehrbuch, in welchem der Studirende das Gehörte nachlesen und das nöthigenfalls zum Selbstunterricht dienen kann, als fühlbares Bedürfniss empfunden. Es dürfte daher vorliegendes Lehrbuch eine Lücke in der chemischen Literatur ausfüllen.

In der Absicht, dem Anfänger ein einheitliches Gesammtbild zu geben, bin ich besonders bestrebt gewesen, die der wissenschaftlichen Chemie zu Grunde liegenden Verallgemeinerungen und Theorien möglichst einfach und klar, rein inductiv aus den Thatsachen zu eutwickeln — nicht als etwas Abgeschlossenes, sondern als einen nothwendigen, wenn auch unvollendeten Ausdruck der factischen Verhältnisse, welcher einer weiteren Entwickelung bedarf. Ferner bin ich bemüht gewesen, das für den Anfänger fast erdrückende Material so viel als möglich zu gruppiren, die gegenseitigen Beziehungen der Erscheinungen hervorzuheben und in allgemeine Gesichtspunkte zusammenzufassen, um so stets einen möglichst freien Ueberblick zu gewinnen. In dieser Beziehung erweist sich das auf der Atomgewichtsgrösse beruhende periodische System der Elemente als ein wichtiges Hülfsmittel zur Erfassung der früher zusammenhanglosen Thatsachen. Obgleich dieses System noch nicht zum Abschluss gelangt ist, so giebt dasselbe schon jetzt ein so anschauliches Bild von dem Gesammtverhalten der Elemente, dass demselben nicht länger wohl die Aufnahme in chemische Lehrbücher verweigert werden darf. Zur Unterstützung dieses, führe ich folgenden Ausspruch von Lothar Meyer (Moderne Theorien der Chemie 1872) an: „Es ist wohl heute unzweifelhaft, dass die auf den Atomgewichtszahlen basirte Systematik der Elemente der Grundlage einer künftigen vergleichenden Affinitätslehre sein und bleiben wird". Eine mehrjährige Erfahrung in der Lehrthätigkeit hat mich von der anregenden, didaktischen Bedeutung des periodischen Systems der Elemente überzeugt.

Bei der Abfassung dieses Lehrbuches habe ich die Bedürfnisse des ersten chemischen Unterrichts auf Universitäten und polytechnischen

Schulen im Auge gehabt, glaube aber, dass dasselbe auch in anderen Lehranstalten nützlich sein kann; es ist deshalb alles weniger wichtige mit kleiner Schrift gedruckt.

V. v. Richter.

Breslau Januar 1875.

Vorwort zur zweiten Auflage.

Nur mit Zögern und durch das Streben nach Uebersichtlichkeit der Thatsachen gezwungen, hatte ich mich entschlossen, das von Mendelejeff und Lothar Meyer aufgestellte periodische System der Elemente, welches nur wenig Berücksichtigung gefunden hatte, in dieses Lehrbuch einzuführen. Die günstige Aufnahme, welche eine volle Auflage in verhältnissmässig kurzer Zeit gefunden, spricht dafür, dass meine Bedenken nicht begründet waren und veranlasst mich, das periodische System mit noch grösserer Bestimmtheit hervortreten zu lassen, um so mehr als dasselbe durch die Entdeckung des Galliums und die Bestimmung der Atomgewichte der Ceritmetalle eine glänzende Bestättigung gefunden hat. Die Zeit dürfte nicht mehr fern sein, wo auch der didactische Werth des periodischen Systems allgemeine Anerkennung findet.

Eine gleich günstige Beurtheilung scheint der inductive Entwickelungsgang dieses Lehrbuches gefunden zu haben, und habe ich geglaubt, denselben unberührt lassen zu müssen, obgleich eine deductive Darlegung der Molecularverhältnisse für den Anfänger einfacher und plausibler erschiene. In keiner Wissenschaft tritt der inductive Erkenntnissprocess so anschaulich hervor, wie in der Chemie. Ausgehend von einfachen durch das Experiment festzustellenden Thatsachen, werden Regeln abgeleitet, die sich zu Gesetzen erweitern, zu deren Erklärung dann die Aufstellung von abstracten Hypothesen und Theorien nöthig wird; aus letzteren werden weiter deductiv neue Thatsachen erschlossen, deren Prüfung durch das Experiment die Theorie entweder bestätigt oder zu einer Erweiterung und Abänderung derselben Anlass giebt. So zieht die Wissenschaft immer weitere Kreise, das Gebiet des Unbekannten allmählich hinausrückend, ohne der Erkenntniss eine Grenze zu setzen. Es war nun mein Bestreben, in diesem Lehrbuche dem Anfänger einen Einblick in den so lehrreichen inductiven Gestaltungs-

process der chemischen Wissenschaft zu ermöglichen, um seine Denkthätigkeit in der Chemie anzuregen.

Einem mehrfach geäusserten Wunsche entsprechend, wurde ein krystallographischer Abschnitt neu eingefügt. Bei dem engen Zusammenhange der chemischen und physikalischen Erscheinungen erscheint eine eingehendere Berücksichtigung der auf die Chemie bezüglichen neueren Resultate der Physik immer mehr geboten. Von der Absicht die thermochemischen Erscheinungen — namentlich in ihren interessanten Beziehungen zu der Periodicität der Elemente näher abzuhandeln, wurde für diesmal noch Abstand genommen.

V. v. Richter.

Breslau, Ende Januar 1878.

Vorwort zur dritten Auflage.

Die vorliegende dritte Auflage dieses Buches zeigt schon die Anfänge zu einer, in der Folge weiter beabsichtigten, mehr deductiven Darlegung der chemischen Grundlehren, wie eine solche aus didactischen Rücksichten erwünscht ist und immer mehr ermöglicht wird, da gegenwärtig über den Werth und die Bedeutung der neueren chemischen Lehren unter den meisten Chemikern nahezu volle Uebereinstimmung herrscht. Zu einiger Empfehlung könnte es dem Buche gereichen, dass diese Lehren, wie sie schon in der ersten Auflage unter den damals noch viefach abweichenden Anschauungen fixirt wurden, keine Modificationen erlitten haben.

Einige Abänderungen in der Entwickelung und Darlegung des periodischen Systems dürften zur weiteren Verbreitung dieser grossen Verallgemeinerung beitragen, welche gegenwärtig auch in den romanischen und anglosächsischen Ländern immer mehr Anerkennung und Anwendung findet. In engem Anschluss an dasselbe wurde die allgemeine Charakteristik und die Anordnung der Metalle, welche vielfach noch willkürlich vorgenommen wird, etwas abgeändert und weiter festgestellt.

Eine wesentliche Erweiterung hat die neue Auflage durch die Aufnahme der thermochemischen Erscheinungen erfahren, welche bei den einzelnen Gruppen der Elemente, wie auch bei andern allgemeinen Kapiteln, im Zusammenhange mit den chemischen Affinitätsverhältnissen und dem Gesetze der Periodicität eine kurze Darlegung gefunden

haben. Hierbei wurde dem Grundsatz der grössten Wärmeentwickelung eine grössere Geltung beigelegt als ihm gegenwärtig noch zuzukommen scheint, da es aus didactischen Rücksichten erwünscht war, unter vorläufigem Ausschluss der wenigen Ausnahmen, dem Studirenden die Anregung und Möglichkeit zu gewähren aus den thermischen Zahlen auf Grund eines einfachen Princips die grösste Summe der Thatsachen deductiv ableiten zu können. Zur weiteren Erleichterung wurden die Bildungswärmen der wichtigsten Metallverbindungen in einer Tabelle, die der letzten Seite beigefügt ist, zusammengestellt.

Breslau im Januar 1881.

V. v. Richter.

Inhalts-Verzeichniss.

Einleitung.

Begriff der Chemie 1. Chemische Elemente 4. Princip der Erhaltung der Substanz 5. Princip der Erhaltung der Kraft. Chemische Energie 6. Chemische Zeichen und Formeln, Constitution der Substanz 9. Bedingungen des chemischen Umsatzes, Thermochemische Erscheinungen 12. Krystallographie 17.

Specieller Theil.

Klassification der Elemente 27.

Wasserstoff 28. Reinigen und Trocknen der Gase 30. Apparate zum Aufsammeln der Gase 30. Chemische Eigenschaften des Wasserstoffs 34. Verdichtung der Gase, Kritischer Zustand 37.

Gruppe der Halogene 39.

Chlor 39. Brom 43. Jod 45. Fluor 46. Allgemeine Charakteristik der Halogene 47.

Verbindungen der Halogene mit Wasserstoff 48.

Chlorwasserstoff 48. Säuren, Basen, Salze 51. Bromwasserstoff 53. Jodwasserstoff 54. Fluorwasserstoff 56. Charakteristik der Halogenwasserstoffe 58. Thermochemisches Verhalten 59.

Verbindungen der Halogene untereinander 62.

Gewichtsverhältnisse bei der Vereinigung der Elemente. Gesetz der constanten Proportionen. Atomistische Hypothese 63.

Gasdichten der Körper. Volumverhältnisse bei der Vereinigung der Gase. Atomistische Moleculartheorie 67.

Gesetz von Avogadro 73. Status nascens 74.

Gruppe des Sauerstoffs 76.

Sauerstoff 76. Oxydation und Reduction 80. Ozon 81. Isomerie und Allotropie 84.

Verbindungen des Sauerstoffs mit Wasserstoff.

Wasser 86. Lösungen 89. Dissociation 92. Quantitative Zusammensetzung des Wassers 95. Molecularformel des Wassers, Atomgewicht des Sauerstoffs 97.

Wasserstoffhyperoxyd 100. Chemische Molecüle 103.

Schwefel 105. Molecüle der Elemente 107. Schwefelwasserstoff 109. Wasserstoffhypersulfid 112.

Verbindungen des Schwefels mit den Halogenen 113.

Selen 114. Tellur 115.

Charakteristik der Elemente der Sauerstoffgruppe 116. Bildungswärme ihrer Wasserstoffverbindungen 117.

Gruppe des Stickstoffs 118.

Stickstoff 119. Atmosphärische Luft 121. Eudiometrie 124. Messen der Gase 126. Diffusion der Gase 127.

Verbindungen mit Wasserstoff. Ammoniak 129. Ammoniumsalze 133. Atomgewicht des Stickstoffs 134. Hydroxylamin 136.

Verbindungen des Stickstoffs mit den Halogenen 136.

Phosphor 138. Verbindungen mit Wasserstoff 141. Verbindungen mit den Halogenen 145.

Arsen 148. Arsenwasserstoff 149. Verbindungen mit den Halogenen 152.

Antimon 153. Antimonwasserstoff 154. Verbindungen mit den Halogenen 154.

Charakteristik der Elemente der Stickstoffgruppe 156. Thermochemisches Verhalten 157.

Gruppe des Kohlenstoffs 157.

Kohlenstoff 157. Verbindungen mit Wasserstoff 159. Methan 160. Atomgewicht des Kohlenstoffs 160. Aethan 161. Aethylen 162. Acetylen 163. Natur der Flamme 163.

Verbindungen des Kohlenstoffs mit den Halogenen 169.

Silicium 170. Siliciumwasserstoff 171. Verbindungen mit den Halogenen 172. Kieselfluorwasserstoff 174.

Atom und Molecül 176. Bestimmung der Moleculargrössen aus den chemischen Reactionen 178.

Valenz der Elemente. Chemische Structur 179. Aequivalenz 181. Maximalvalenz 184.

Sauerstoffverbindungen der Metalloide 188.

Sauerstoffverbindungen der Halogene 189.

Sauerstoffverbindungen des Chlors 189. Chloroxyd. Unterchlorige Säure 190. Chlortrioxyd. Chlorige Säure 191. Chlortetroxyd 191. Chlorsäure 192. Ueberchlorsäure 192.

Sauerstoffverbindungen des Broms und Jods 193, 194.

Hydrate der Säuren 195. Bildungswärme der Sauerstoffverbindungen der Halogene 196.

Sauerstoffverbindungen der Elemente der Schwefelgruppe 197.

Sauerstoffverbindungen des Schwefels 197. Schwefeldioxyd 198. Schweflige Säure 200. Hydroschweflige Säure 201. Schwefeltrioxyd 202. Schwefelsäure 204. Dischwefelsäure 209. Chloranhydride der Schwefelsäure 211. Polythionsäuren 212. Thioschwefelsäure 213.

Sauerstoffverbindungen des Selens und Tellurs 215.

Bildungswärme der Oxyde und Säuren der Elemente der Schwefelgruppe 216.

Sauerstoffverbindungen der Elemente der Stickstoffgruppe 216.

Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs 217. Salpetersäure 218. Stickstoffpentoxyd 221. Stickstofftrioxyd 221. Salpetrige Säure 222. Stickstofftetroxyd 222. Nitrosylschwefelsäure 224. Stickstoffoxyd 226. Stickstoffoxydul 228. Untersalpetrige Säure 229.

Bildungswärme der Oxyde und Säuren des Stickstoffs 230.

Sauerstoffverbindungen des Phosphors 231. Unterphosphorige Säure 232. Phosphorige Säure 233. Phosphorsäuren 234. Unterphosphorsäure 234. Phosphorpentoxyd 236. Chloranhydride der Phosphorsäure 237. Phosphorsulfide 237.

Sauerstoffverbindungen des Arsens 238. Arsentrioxyd 238. Arsensäure 239.

Verbindungen des Arsens mit Schwefel 240. Sulfosalze 241.

Sauerstoffverbindungen des Antimons 241. Antimonoxyd 242. Antimonsäure 243. Antimonsulfide 244.

Bildungswärme der Säuren der Stickstoffgruppe 244.

Vanadin, Niob, Tantal 245.

Sauerstoffverbindungen der Elemente der Kohlenstoffgruppe 246.

Sauerstoffverbindungen des Kohlenstoffs 246. Kohlendioxyd 247. Kritischer Druck 249. Kohlenoxyd 252.

Schwefelverbindungen des Kohlenstoffs 254. Cyanverbindungen 256.

Bildungswärme der Kohlenstoffverbindungen 257.

Sauerstoffverbindungen des Siliciums 257. Dialyse 259. Krystalloide und Colloide 259. Silicate 260.

Titan, Zirkonium, Thorium 260.

Bor 262. Borwasserstoff 263. Borfluorid 264. Borsäure 265.

Das periodische System der Elemente 266.
Periodicität der chemischen Valenz 272. Periodicität der thermochemischen Erscheinungen 274.

Metalle.

Physikalische Eigenschaften der Metalle 276. Atomvolume 277. Specifische Wärme, Atomwärme 279. Thermische Atomgewichte 283. Isomorphismus 284. Chemische Eigenschaften der Metalle 285. Legirungen 286. Halogenverbindungen 287. Oxyde und Hydroxyde 287. Superoxyde 289. Salze 289. Einwirkung der Metalle auf Salze 291. Electrolyse der Salze 294. Gegenseitige Umsetzungen der Salze 297. Satz der grössten Wärmeentwickelung 299.

Gruppe der Alkalimetalle 300.

Verbindungswärme der Alkalimetalle 302.

Kalium 303. Wasserstoffkalium, Dissociation 304. Kaliumhydroxyd 306. Kaliumchlorid 307. Kaliumchlorat 308. Kaliumhypochlorit 309. Kaliumsulfat 309. Kaliumnitrat 310. Schiesspulver 311. Kaliumcarbonat 312. Kaliumsilicat 312. Kaliumsulfide 313. Erkennung der Kaliumverbindungen 314.

Rubidium. Caesium 314.

Natrium 315. Natriumhydroxyd 316. Chlornatrium 317. Natriumsulfat 318. Uebersättigte Lösungen 319. Natriumhyposulfit 320. Natriumcarbonat 321. Natriumnitrat 324. Natriumphosphate 324. Borax 325. Erkennung der Natriumverbindungen 326.

Lithium 326.

Ammoniumverbindungen 327. Chlorammonium 328. Ammoniumcarbonate 329. Ammoniumsulfid 330.

Metalle der Gruppe II 331.

Gruppe der Erdalkalimetalle 332.

Calcium 333. Calciumoxyd 333. Cement 334. Chlorcalcium 335. Fluorcalcium 335. Chlorkalk 336. Calciumsulfat 337. Calciumphosphate 338. Calciumcarbonat 339. Glas 340. Calciumsulfide 341.

Strontium 341.

Baryum 342. Baryumoxyd 343. Baryumhyperoxyd 343. Erkennung der Erdalkalimetalle 344.

Gruppe des Magnesiums 345.

Magnesium 347. Magnesia 348. Magnesiumchlorid 348. Magnesiumsulfat 349. Magnesiumphosphate 350. Magnesiumcarbonate 350. Erkennung der Magnesiumverbindungen 351.

Beryllium 351.

Zink 352. Zinkoxyd 353. Zinksulfat 354. Zinksulfid 354.

Cadmium 355.

Bildungswärme der Metalle der Gruppe II 356.

Quecksilber 358, 360. Amalgame 360. Quecksilberoxydulverbindungen 361. Quecksilberoxydverbindungen 363.

Kupfer, Silber, Gold 366.

Allgemeine Charakteristik 366. Verbindungsformen 368.

Kupfer 370. Metallurgie des Kupfers 370. Oxydulverbindungen 372. Oxydverbindungen 373. Kupfervitriol 374. Legirungen des Kupfers 375.

Silber 377. Metallurgie 377. Silberoxyde 379. Molecularformeln 380. Silberchlorid 381. Photographie 382. Silbernitrat 382. Versilberung 383.

Gold 384. Oxydulverbindungen 386. Oxydverbindungen 386.

Metalle der Gruppe III 387.

Gruppe der Erdmetalle 390.

Aluminium 390. Aluminiumchlorid 391. Aluminiumoxyd 392. Aluminate 394. Alaun 396. Aluminiumsilicate 397. Porcellan 398. Ultramarin 398.

Seltene Erdmetalle 399. Scandium, Yttrium, Lanthan, Cer 399. Didym Samarium, Ytterbium, Erbin, Terbin 400.

Gruppe des Galliums 401.

Gallium 402. Indium 403.

Thallium 403. Oxydulverbindungen 405. Oxydverbindungen 406.

Zinn und Blei 406.

Zinn 408. Zinnoxydulverbindungen 409. Zinnoxydverbindungen 410. Stannate 411.

Blei 412. Bleioxyd 414. Bleisäure 415. Bleiglanz 416.

Wismuth 417. Wismuthsäure 418.

Gruppe des Chroms 419.

Chrom 420. Oxydulverbindungen 421. Oxydverbindungen 421. Chromsäureverbindungen 424. Chromylchlorid 427.

Molybdän 429. Wolfram 431. Uran 432.

Mangan 434.

Verbindungsformen 435. Oxydulverbindungen 436. Oxydverbindungen 437. Mangansäuren 439.

Metalle der Gruppe VIII 441.

Gruppe des Eisens 443.

Eisen 443. Metallurgie des Eisens 445. Oxydulverbindungen 449. Oxydverbindungen 451. Eisensäureverbindungen 453. Cyanverbindungen 453.

Kobalt 456. Kobaltaminverbindungen 458. Kobaltcyanverbindungen 458.

Nickel 458.

Platinmetalle 460.

Ruthenium und Osmium 462.
Rhodium und Iridium 464.
Palladium 464. Platin 466.

Spectralanalyse 469. Periodicität der Spectrallinien 476.

BIBLIOTHECA REGIA MONACENSIS

Einleitung.

Bei der Beobachtung der uns umgebenden Natur gewahren wir zuerst eine unendliche Mannigfaltigkeit von verschiedenen Gegenständen oder Körpern. Das was den Körpern wesentlich zu Grunde liegt und sich als Raumerfüllung und Gewicht äussert, bezeichnet man mit dem Namen Substanz oder Stoff. Die Erforschung der inneren und äusseren Gestaltung der Körper, ihre Eintheilung nach übereinstimmenden und unterscheidenden Merkmalen, ist die Aufgabe der beschreibenden Naturwissenschaften: der Mineralogie und Geognosie, der beschreibenden Botanik und Zoologie, der Anatomie, und anderer Disciplinen.

Bei genauerer Betrachtung der Naturkörper nehmen wir ferner wahr, dass dieselben verschiedenartigen, mehr oder weniger wesentlichen Veränderungen und Umwandlungen unterliegen. Die Mineralien bilden sich und krystallisiren, oder verwittern und zerfallen, die Pflanzen und Thiere wachsen, sterben ab und unterliegen der Verwesung und Zersetzung. Derartige Zustandsänderungen der Körper nennt man Erscheinungen oder Vorgänge. Die Erforschung der Erscheinungen in ihrem Verlauf, die Feststellung der Gesetzmässigkeiten, nach welchen sie vor sich gehen, die Ermittelung der ihnen zu Grunde liegenden Ursachen, — bildet den Gegenstand der speculativen Naturwissenschaften, der Physik und der Chemie, je nach der Art der Erscheinungen.

Die Eintheilung der Naturwissenschaften in speculative und descriptive, in Naturlehre und Naturbeschreibung, ist, wie jede Klassificirung oder Definition, keine streng richtige, das Wesen der Erscheinungen völlig deckende. Sich näher den thatsächlichen Verhältnissen anschliessend, ist die Unterscheidung der Naturwissenschaften als allgemeine und specielle. Die allgemeinen Wissenschaften, Mechanik, Physik und Chemie, haben es mit der Erforschung der allgemeinen Eigenschaften und Umwandlungen der Körper zu thun, abgesehen von deren

äusserer Gestaltung, und betreffen wesentlich nur die Substanz derselben. Die speciellen Disciplinen, wie Botanik und Zoologie, beschäftigen sich mit einzelnen Körperklassen, zunächst ihrer Form und Gestaltung nach (Morphologie und Systematik), sodann aber auch nach ihren Umwandlungen und Veränderungen. Die Physiologie der Pflanzen und Thiere, die Geologie, erforschen die physikalischen und chemischen Erscheinungen in den einzelnen Körperklassen und sind daher speculative Wissenschaften. Andererseits ist die Chemie, insofern sie auch die äusseren Eigenschaften der chemischen Substanzen berücksichtigt, zugleich eine descriptive Wissenschaft.

Obgleich es in der Natur keine scharfen Grenzen giebt, sondern überall Uebergänge und Zwischenglieder wahrzunehmen sind, so können wir doch ziemlich deutlich zweierlei Erscheinungsarten unterscheiden. Einige Zustandsänderungen der Körper sind nur äussere, vorübergehende, und werden von keiner wesentlichen Substanzveränderung begleitet. So verwandelt sich das Wasser durch Erwärmung in Dampf, welcher durch Abkühlung sich wieder zu Wasser verdichtet, und bei niedriger Temperatur zu Eis erstarrt. In diesen drei Zustandsformen, im festen, flüssigen, und gasförmigen, bleibt die Substanz oder der Stoff des Wassers oder Eises unverändert; nur die Entfernung und die Bewegungsart der kleinsten Theilchen — ihr Aggregatzustand — ist ein verschiedener. Reibt man einen Glasstab mit einem Stücke Tuch, so erlangt das Glas die Eigenschaft, leichte Gegenstände, wie z. B. Papierschnitzel, anzuziehen — es wird electrisch. Hängt man einen Eisenstab in verticaler Richtung auf, so gewinnt derselbe in einiger Zeit die Fähigkeit, kleine Eisenstücke anzuziehen; durch den Einfluss des Erdmagnetismus ist er magnetisch geworden. In diesen Fällen haben das Glas und das Eisen einige neue Eigenschaften erlangt; in allem Uebrigen aber, in ihrer äussern und innern Erscheinungsform, haben dieselben keine wahrnehmbare Veränderung erlitten — das Glas ist Glas, das Eisen ist Eisen geblieben. Alle derartigen Zustandsänderungen der Körper, die von keiner wesentlichen Substanzveränderung begleitet sind, nennt man physikalische Erscheinungen.

Wenden wir uns jetzt zur Betrachtung der zweiten Erscheinungsart. Bekanntlich erleidet gewöhnliches Eisen an der Luft eine Veränderung, die wir Rosten nennen, d. h. es verwandelt sich in einen braunen Körper, der völlig vom Eisen verschieden ist. Wenn man feine Kupferfeile mit Schwefelblumen (pulverförmigem Schwefel) mengt, so erhält man ein scheinbar einförmiges graugrünes Pulver. Betrachtet man dasselbe aber durch eine Lupe, so kann man in demselben deutlich die rothen

metallischen Kupfertheilchen von den gelben Schwefeltheilchen unterscheiden; durch Schlämmen mit Wasser kann man ferner die leichten Schwefeltheilchen von den viel schwereren Kupfertheilchen trennen. Auch durch Behandeln des Pulvers mit Schwefelkohlenstoff lassen sich die in letzterem löslichen Schwefeltheilchen ausziehen, während die unlöslichen Kupfertheilchen hinterbleiben. Demnach stellt das erhaltene Pulver ein mechanisches Gemenge dar. Erhitzt man jedoch dies Gemenge, z. B. in einem gläsernen Probierröhrchen, so fängt es zu glühen an, und nach dem Erkalten erhält man eine schwarze, zusammengebackene Masse, die vom Kupfer und Schwefel ganz verschieden ist, und in der man selbst durch das stärkste Mikroskop keinen dieser Bestandtheile wahrnehmen kann; durch Schlämmen mit Wasser oder durch Behandeln mit Schwefelkohlenstoff lässt sich ebensowenig eine Trennung erzielen. Durch das Zusammenwirken von Schwefel und Kupfer beim Erhitzen ist daher ein neuer Körper mit völlig anderen Eigenschaften entstanden, welcher Schwefelkupfer genannt wird. Ganz ähnlich verhält sich ein Gemenge von Schwefel mit Eisen und anderen Metallen; die resultirenden Körper nennt man Schwefelmetalle.

Ein derartiges Zusammenwirken verschiedenartiger Körper findet nicht nur beim Erhitzen, sondern häufig auch bei gewöhnlicher Temperatur statt. Reibt man z. B. in einem Mörser Quecksilber und Schwefelblumen andauernd zusammen, so entsteht ein homogener schwarzer Körper, der Schwefelquecksilber genannt wird. Sehr energisch geht die Einwirkung des gasförmigen Chlors auf verschiedene Metalle vor sich. Schüttet man fein gestossenes metallisches Antimon in eine mit Chlorgas gefüllte Flasche, so tritt eine Feuererscheinung ein; jedes Antimontheilchen verbrennt im Chlorgase mit hellem weissem Licht. Als Produkt der Zusammenwirkung des festen metallischen Antimons und des gasförmigen gelben Chlors resultirt eine farblose ölartige Flüssigkeit, welche Chlorantimon genannt wird. Derartige Vorgänge nun, bei denen eine völlige Veränderung der zusammenwirkenden Körper stattfindet, nennt man chemische Erscheinungen. Die Chemie ist daher der Theil der Naturlehre, welcher sich mit der Erforschung solcher Erscheinungen befasst, bei denen Substanzveränderungen stattfinden.

In den vorherbeschriebenen Versuchen nahmen wir Erscheinungen chemischer Verbindung wahr; aus zwei verschiedenartigen Körpern entstanden neue homogene. Es existiren

aber auch entgegengesetzte Vorgänge, bestehend in der Zerlegung zusammengesetzter Körper in zwei oder mehrere ungleichartige. Erhitzt man z. B. in einem gläsernen Probierröhrchen rothes Quecksilberoxyd, so verschwindet dasselbe; es scheidet sich ein Gas aus, welches die Eigenschaft besitzt einen glimmenden Span zu entzünden, und das Sauerstoff genannt worden ist; ferner setzen sich an dem obern, kalten Theile des Röhrchens Quecksilberkügelchen ab. Demnach entstehen beim Erhitzen des festen rothen Quecksilberoxydes zwei verschiedene Körper: gasförmiger Sauerstoff und flüssiges Quecksilber. Wir müssen daraus schliessen, dass der angewandte Körper zwei Bestandtheile in sich enthält oder aus denselben besteht — aus Sauerstoff und aus Quecksilber. Dieser Schluss, den wir auf dem Wege einer Zersetzung, durch Analyse, gewonnen, lässt sich leicht auf dem umgekehrten Wege der Vereinigung, der Synthese, bestätigen. Man erhitzt Quecksilber in einer Sauerstoffatmosphäre andauernd, aber bei etwas niedrigerer Temperatur als zur Zerlegung des Quecksilberoxydes nöthig war; es wird dann Sauerstoff vom Quecksilber aufgenommen und es entsteht der vorher angewandte Körper — das rothe Quecksilberoxyd. Eine derartige directe Zersetzung eines zusammengesetzten Körpers in seine Bestandtheile durch blosses Erhitzen findet jedoch nur selten statt. Gewöhnlich bedarf es zur Zersetzung eines zusammengesetzten Körpers der Mitwirkung eines andern Körpers, der sich mit dem einen Bestandtheile verbindet und den anderen im freien Zustande ausscheidet. So erreicht man z. B. die Zersetzung des in einem der oben erwähnten Versuche durch Synthese erhaltenen Schwefelquecksilbers dadurch, dass man dasselbe mit Eisenfeile gemengt erhitzt; das Eisen verbindet sich mit dem Schwefel des Schwefelquecksilbers und bildet Schwefeleisen, während das Quecksilber in freiem Zustande ausgeschieden wird.

Wenn man nach ähnlichen Methoden die Naturkörper zersetzt, so gelangt man zuletzt zu solchen Körpern oder Substanzen, die bisher auf keine Weise in weitere Bestandtheile zerlegt, noch aus andern zusammengesetzt werden konnten. Diese Körper nennt man einfache Körper oder Grundstoffe oder chemische Elemente. Ferner können diese Grundstoffe nicht in einander verwandelt werden, sondern bilden gleichsam die Grenze chemischer Umwandlung. Solcher Grundstoffe oder Elemente kennt man jetzt mit völliger Sicherheit 67; einige derselben sind erst in letzter Zeit entdeckt worden. Zu denselben gehören alle Metalle, wie Eisen, Kupfer, Blei, Silber, Gold. Andere Ele-

mente besitzen kein metallisches Aussehen; man hat dieselben Metalloide genannt, zutreffender ist es sie als Nichtmetalle zu bezeichnen. Zu den nichtmetallischen Elementen gehören der Schwefel, der Kohlenstoff, der Phosphor, der Sauerstoff etc. Eine scharfe Grenze kann zwischen Metallen und Nichtmetallen nicht gezogen werden (v. S. 27).

Durch Vereinigung dieser Grundstoffe untereinander, in geringerer oder grösserer Anzahl und Menge, entstehen alle uns bekannten zusammengesetzten Körper. So ist das Wasser eine Verbindung zweier gasförmiger Elemente, des Wasserstoffs und des Sauerstoffs; das gewöhnliche Kochsalz besteht aus dem Metalle Natrium und aus dem in freiem Zustande gasförmigen Chlor. Diese Grundstoffe bilden nicht nur die uns zugängliche Erdoberfläche, sondern sind — so weit dies durch die Spectralanalyse nachweisbar ist — auch in anderen Himmelskörpern enthalten.

Das Princip der Erhaltung der Substanz.

Wenn man die Gewichtsmengen der an einem chemischen Vorgange theilnehmenden Körper bestimmt, so findet man, dass bei allen Umwandlungen, — bei der Zerlegung eines zusammengesetzten Körpers in seine Bestandtheile, wie auch bei der Vereinigung der Elemente zu zusammengesetzten Körpern — nie ein Gewichtsverlust stattfindet. Das Gewicht der resultirenden Körper ist stets gleich der Summe der Gewichte der einwirkenden Körper. Diesem wissenschaftlichen Schlusse widersprechen scheinbar allgemein bekannte Thatsachen. Wir wissen, dass die Pflanzen aus einem kleinen Keime erwachsen, indem sie stets an Gewicht und Volum zunehmen. Diese Selbstvermehrung der Substanz ist aber nur eine scheinbare. Eine genauere Beobachtung erweist leicht, dass das Wachsen der Pflanzen nur in Folge von Stoffaufnahme aus dem Boden und aus der Luft stattfindet. Die entgegengesetzte Erscheinung sehen wir in der Verbrennung brennbarer Körper, wobei scheinbar eine Substanzvernichtung stattfindet. Aber auch hier zeigt eine genaue Beobachtung, dass die Verbrennungserscheinungen nur in einer Umwandlung sichtbarer fester oder flüssiger Körper in unsichtbare gasförmige bestehen. Der Kohlenstoff und Wasserstoff, die gewöhnlichen Bestandtheile brennbarer Körper, z. B. einer Kerze, vereinigen sich beim Brennen mit dem Sauerstoff der Luft und bilden gasförmige Produkte: die sogenannte Kohlensäure und Wasserdampf, die sich in der Luft verbreiten. Sammelt man

diese gasförmigen Verbrennungsprodukte auf, so findet man, dass ihr Gewicht nicht geringer, sondern sogar grösser ist, als das Gewicht des ursprünglichen Körpers; es beruht dies darauf, dass zu den Bestandtheilen des letzteren noch Sauerstoff der Luft hinzugetreten ist.

Demnach wird bei chemischen Umwandlungen weder ein Verlust von Substanz, noch auch eine Neuerzeugung derselben wahrgenommen. Die zusammengesetzten Körper entstehen aus ihren Elementen und vergehen, indem sie sich in andere Körper verwandeln; ihre Substanz aber, ihr Gewicht, verschwindet nicht und wird nicht erzeugt. Diese Grundwahrheit wird das Princip der Erhaltung der Substanz genannt. Es wurde zuerst von Lavoisier in den siebenziger Jahren des vorigen Jahrhunderts durch überzeugende Versuche experimentell festgestellt, und bildet, zugleich mit dem Principe der Erhaltung der Kraft, die feste Grundlage aller wissenschaftlichen Naturerkenntniss.

Das Princip der Erhaltung der Kraft.

Die chemische Energie.

Allen Naturerscheinungen liegen Ursachen zu Grunde, die sie bedingen. Die letzte Ursache der Erscheinungen bezeichnet man gewöhnlich mit dem Worte Kraft, und nimmt für verschiedenartige Erscheinungen verschiedene Kräfte an. Solche Kräfte sind die Attractions- und Repulsionskraft, das Licht, die Wärme, die Electricität, die Cohäsion, die chemische Verwandtschaft. Aber diese Annahmen bezeichnen nur verschiedene Erscheinungsarten, ohne das Geringste zu deren Erklärung beizutragen. Das, was wir sicher über die Natur einiger sog. Kräfte wissen, ist, dass dieselben nur in verschiedenen Bewegungsarten substantieller Theile bestehen. In Betreff der mechanischen Kraft ist es offenbar, dass sie nur auf Bewegung von Massen beruht; aber auch andere Kräfte sind weiter nichts als Bewegungsarten. So finden die Lichterscheinungen Erklärung aus sehr raschen vibrirenden Bewegungen der kleinsten Körpertheilchen, die durch Vermittelung eines gasartigen Mediums, des Aethers, auf unser Auge einwirken, — und die Wärmeerscheinungen beruhen auf weniger raschen Bewegungen wägbarer Substanztheilchen, die unsere Gefühlsnerven beeinflussen. Durch genaue Untersuchungen, die in der Physik abgehandelt werden, ist es festgestellt, dass die verschiedenen Kräfte oder Bewegungsarten nie vernichtet,

sondern nur von einem Körper auf andere übertragen und in einander umgewandelt werden können. Die Bewegungen oder Schwingungen einer Art gehen in Bewegungen anderer Art über. So z. B. wird eine im Fluge durch einen Widerstand aufgehaltene Kugel erhitzt; die sichtbare Bewegung der ganzen Masse geht hierbei, indem sie aufhört, in unsichtbare Bewegungen der kleinsten Theilchen über, die unsern Sinnen als Wärme erscheinen. Die Wärmebewegungen können umgekehrt wieder in mechanische Bewegung (Molarbewegung) oder auch in Licht, Electricität, Magnetismus etc. umgewandelt werden. Bei allen diesen Umwandlungen der verschiedenen Bewegungsarten in einander nehmen wir eine völlige Aequivalenz ihrer Menge wahr: wenn eine Massenbewegung (deren Maass als mechanische Arbeit bezeichnet wird) eine gewisse Wärmemenge hervorbringt, so kann umgekehrt diese Wärmemenge dieselbe mechanische Arbeit leisten etc. — das mechanische Aequivalent der Wärme, der Electricität, des Lichtes. Auf dieser aequivalenten Umwandlung beruht das Princip der Erhaltung der Kraft oder Energie oder richtiger der Bewegung, nach welchem die verschiedenen Kräfte oder Bewegungsarten der Substanz weder vernichtet noch neu erzeugt werden können. Dieses Prinzip, das eine der wesentlichsten Grundlagen des Naturerkennens bildet, wurde zuerst von dem Heilbronner Arzte J. R. Mayer im Jahre 1842 durch speculative Betrachtungen scharf begründet, und ist dann später vielfach experimentell bestätigt worden.

Die neueste Entwickelung der Physik führt zur Negirung aller abstracten physikalischen Kräfte. Sieht man von den Erscheinungen der Electricität und der chemischen Affinität ab, deren Zurückführung auf Bewegungsvorgänge deutlich vorauszusehen ist und keinem Zweifel unterliegt, so stellt sich als einzige, bis jetzt noch räthselhafte Kraft die Attraction oder Schwerkraft dar. Die Statuirung der Schwerkraft ist aber weiter nichts als der Ausdruck der Thatsache, dass die Körper im Raume das Bestreben haben, sich einander zu nähern. Die Annahme, dass die wirkende Ursache der Schwere in den Körpern selbst enthalten sei, ist schon von Newton als „Absurdum“ hingestellt worden; sie ist nur eine mathematische Fiction. Die Wirkung des Körpers dort wo er nicht vorhanden, ohne Vermittlung eines Mediums, ist undenkbar. Die Verlegung der Schwerkraft in die materiellen Körper widerspricht ferner dem Princip der Erhaltung der Kraft, da die Schwere weder übertragen noch erschöpft wird — sei es bei der Annäherung der Körper, wobei die Kraft zunimmt, sei es bei der Planetenbewegung, wo fortwährend die centrifugale Componente überwunden wird. Die active Ursache der Schwere ist daher nicht in den Körpern selbst zu suchen, sondern ausserhalb derselben, und zwar in einem substanziellen

Medium, dem Aether, dessen Annahme auch sonst die Naturforschung nicht umgehen kann.

Will man über diese Verhältnisse sich eine vorläufige Vorstellung bilden, so wäre folgende die einfachste und wahrscheinlichste. Der Weltraum ist erfüllt von kleinsten substanziellen Theilchen, die Raum erfüllen, aber, da sie alle gleich sind, keine Schwere besitzen, und die sich in beständiger übertragbarer Bewegung befinden — die Aethersubstanz. Durch Zusammentritt der kleinsten Aethertheilchen zu Massenaggregaten entstehen die chemischen Elementaratome, welche die materiellen Körper bilden — Körpersubstanz. oder Materie. Wenn nun ausser einem Massenaggregate noch ein zweites im Raume auftritt, so erscheint zwischen ihnen durch die Einwirkung (Stoss) des sie umgebenden bewegten Aethers das Bestreben sich zu nähern — sie besitzen Schwere. Durch diese Annahmen werden die unklaren Begriffe über potentielle Energie und Energie des Ortes beseitigt. Eine nähere, überaus klare und scharfe Darlegung und Begründung dieser Vorstellungen, wie überhaupt über das Wesen der Kräfte, findet sich in „A. Secchi's: Die Einheit der Naturkräfte".

Bei der chemischen Vereinigung der Körper tritt fast stets Wärme auf; da nun die Wärme eine Bewegungsart ist, und eine Bewegungsart nur aus einer andern entstehen kann, so müssen wir schliessen, dass die chemisch wirkenden Körper, speciell die Elemente, eine besondere Bewegungsart besitzen, die bei der chemischen Vereinigung theilweise in Wärmebewegungen (wie auch in Licht und Electricität) umgewandelt wird. Diese specielle Bewegungsart der Substanz nennt man chemische Energie oder chemische Spannkraft. Umgekehrt wird bei der chemischen Zerlegung eines zusammengesetzten Körpers in seine Bestandtheile Wärme absorbirt, welche als solche verschwindet und in chemische Energie übergeht. So z. B. wird bei der Vereinigung von 1 Kilogramm Wasserstoff mit 8 Kilogrammen Sauerstoff eine Wärmemenge frei, welche eine mechanische Arbeit von annähernd $34462 \times 423{,}5 = 14{,}629{,}000$ Kilogrammometer leisten kann; bei der Zersetzung von 9 Kilogramm Wasser in Wasserstoff und Sauerstoff wird umgekehrt dieselbe Kraft- oder Wärmemenge verbraucht: es muss daher in dem freigewordenen Wasserstoff und Sauerstoff dieselbe Menge von Kraft oder Bewegung in Form von chemischer Energie enthalten sein.

Die chemische Energie ist aber nicht nur eine quantitative Erscheinung, sondern sie bietet auch qualitative Unterschiede dar. Obgleich alle Körper und namentlich die Elemente chemische Energie besitzen, so äussern sie dieselbe bei ihrem Zusammenwirken nicht auf gleiche Weise. Einige Körper verbinden sich oder reagiren leicht mit einander, andere dagegen nur schwierig

oder gar nicht. Die Ursache dieses Verhaltens ist uns gänzlich unbekannt, beruht aber wahrscheinlich auf der verschiedenen Gestalt und Bewegungsart der kleinsten substantiellen Theilchen; man bezeichnet dieselbe mit dem Worte chemische Verwandtschaft oder chemische Affinität und sagt, dass die vereinigungsfähigen Körper mit einander verwandt sind, dass sie bei der Vereinigung ihre Affinität sättigen. Diese Ausdrücke sind aber nicht richtig gewählt, da meistens die am wenigsten chemisch ähnlichen Körper sich am leichtesten verbinden.

Chemische Zeichen und Formeln.

Constitution der Substanz.

Der Einfachheit und Bequemlichkeit wegen bezeichnet man die chemischen Elemente mit den Anfangsbuchstaben ihrer lateinischen oder vom Griechischen abgeleiteten Namen. So wird der Wasserstoff durch den Buchstaben H bezeichnet, vom Worte Hydrogenium; der Stickstoff durch N, von Nitrogenium. Wenn mehrere Elemente denselben Anfangsbuchstaben besitzen, so fügt man zu dem grossen Anfangsbuchstaben noch einen andern hinzu. So bedeutet Na — das Natrium, Ni — das Nickel, Hg — das Quecksilber (Hydrargyrum) u. s. w. Nachstehende Tabelle umfasst die bis jetzt sicher bekannten 67 chemischen Elemente mit ihren chemischen Zeichen und ihren mehr oder weniger genau[1]) ermittelten Atomgewichten (s. Seite 11):

Elemente.	Zeichen.	Atomgewichte.	Elemente.	Zeichen.	Atomgewichte.
			Caesium	Cs	132,7
Aluminium	Al	27,0	Calcium	Ca	39,9
Antimon (Stibium)	Sb	119,6	Cer	Ce	140
Arsen	As	74,9	Chlor	Cl	35,37
Baryum	Ba	136,8	Chrom	Cr	52,4
Beryllium	Be	9,1	Didym	Di	142,3
Blei (Plumbum)	Pb	206,4	Eisen (Ferrum)	Fe	55,9
Bor	B	10,9	Erbium	Er	(166)
Brom	Br	79,76	Fluor	Fl	19,0
Cadmium	Cd	111,9	Gallium	Ga	69,8

1) Die Anzahl der Decimalstellen entspricht annähernd der Genauigkeit der Atomzahlen; die Zahlen ohne Decimalen sind daher weniger sicher ermittelt.

Elemente.	Zeichen.	Atomgewicht.	Elemente.	Zeichen.	Atomgewicht.
Gold (Aurum)	Au	196,2	Sauerstoff (Oxygenium)	O	15,96
Indium	In	113,4	Scandium	Sc	44
Jod	J	126,54	Schwefel (Sulphur)	S	31,98
Iridium	Ir	192,5	Selen	Se	78,9
Kalium	K	39,03	Silber (Argentum)	Ag	107,66
Kobalt	Co	58,6	Silicium	Si	28
Kohlenstoff (Carbonium)	C	11,97	Stickstoff (Nitrogenium)	N	14,01
Kupfer (Cuprum)	Cu	63,2	Strontium	Sr	87,3
Lanthan	La	138,2	Tantal	Ta	182
Lithium	Li	7,0	Tellur	Te	125
Magnesium	Mg	23,9	Thallium	Tl	203,6
Mangan	Mn	54,8	Thorium	Th	232
Molybdän	Mo	95,8	Titan	Ti	48
Natrium	Na	22,99	Uran	U	239
Nickel	Ni	58,6	Vanadin	V	51,2
Niob	Nb	94	Wasserstoff (Hydrogenium)	H	1
Osmium	Os	195	Wismuth (Bismuthum)	Bi	207
Palladium	Pd	106,2	Wolfram	W	183,6
Phosphor	P	30,96	Ytterbium	Yb	173
Platin	Pt	194,5	Yttrium	Y	89
Quecksilber (Hydrargyrum)	Hg	199,8	Zink	Zn	65,1
Rhodium	Rh	104	Zinn (Stannum)	Sn	117,5
Rubidium	Rb	85,2	Zirkonium	Zr	90
Ruthenium	Ru	103			
Samarium	Sa	(150)			

Die Existenz einiger anderer Elemente, wie Terbium, Wasium, Vesbium und Thulium, ist noch nicht sicher constatirt.

Die durch Vereinigung der Elemente entstehenden zusammengesetzten Körper bezeichnet man durch Zusammenstellung der entsprechenden Zeichen und nennt diese Bezeichnung **chemische Formel**. So wird das Kochsalz, eine Verbindung von Natrium mit Chlor, durch die Formel NaCl bezeichnet; das Quecksilberoxyd, eine Verbindung von Quecksilber und Sauerstoff, durch HgO; das Schwefeleisen durch FeS; die unterchlorige Säure, eine Verbindung von Chlor, Wasserstoff und Sauerstoff durch ClOH.

Diese chemischen Zeichen drücken aber nicht nur die Natur der Elemente aus, sondern ebenfalls gewisse relative Gewichtsmengen, nach welchen sich die Elemente verbinden und die gewöhnlich auf den Wasserstoff als Einheit bezogen werden. So

bezeichnet H ein Gewichtstheil Wasserstoff, Cl — 35,37 Gewichtstheile Chlor, Na — 22,9 Gewichtstheile Natrium (s. die Tabelle auf Seite 9). Diese Zahlen bedeuten die relativen Gewichte der die Elemente constituirenden Atome.

Sucht man eine Vorstellung über die Constitution der Elemente und der Substanz im Allgemeinen zu gewinnen, so scheinen nur zwei Möglichkeiten vorzuliegen. Entweder erfüllt die Substanz den Raum continuirlich, oder sie besteht aus sehr kleinen, räumlich getrennten Theilchen, chemischen Individuen, welche man Atome nennt. Letztere Vorstellung entspricht allein dem jetzigen Stande der physikalischen und chemischen Forschung, so dass die atomistische Constitution der Substanz gegenwärtig allein Geltung hat. Die inductive Ableitung und Begründung der Atomenlehre wird später gegeben werden (siehe S. 64), hier seien nur folgende Sätze statuirt. Jedes chemische Element besteht aus gleichartigen Atomen, von gleicher Grösse und gleichem Gewicht, während die Atome der verschiedenen Elemente ein verschiedenes Gewicht haben. Die absoluten Atomgewichte sind bis jetzt nicht sicher bestimmbar; die relativen bezieht man auf das Wasserstoffatom, welches das kleinste Gewicht besitzt und daher gleich 1 gesetzt wird (H = 1). Durch die chemische Vereinigung der Atome entstehen die kleinsten Theilchen der zusammengesetzten Körper, welche man Molecüle (physikalische Individuen) nennt; dieselben sind chemisch theilbar. Durch diese Prämissen gewinnen die chemischen Formeln eine überaus präcise und anschauliche Bedeutung. Die Formel NaCl bezeichnet die Verbindung von 1 Atom Natrium mit 1 Atom Chlor und drückt aus, dass in ihr 22,9 Gewichtstheile Natrium mit 35,37 Theilen Chlor verbunden sind. Wenn in einer Verbindung mehrere Atome eines Elementes enthalten sind, so bezeichnet man dies durch Zahlen, die an das Atomzeichen angehängt werden:

HCl	H_2O	H_3N	H_4C
Salzsäure	Wasser	Ammoniak	Methan.

Die Formel des Wassers H_2O sagt aus, dass sein Molecül aus 2 Atomen Wasserstoff (2 Gewichtstheilen) und 1 Atom Sauerstoff (O = 15,96 Gewichtstheilen) besteht. Die Formel der Schwefelsäure SO_4H_2 bezeichnet dieselbe als eine Verbindung von 1 Atom Schwefel (31,98 Th.), 4 Atomen Sauerstoff ($4 \times 15,96 = 63,84$ Th.) und 2 Atomen Wasserstoff ($2 \times 1 = 2$ Th.), — woraus sich unmittelbar die Zusammensetzung der Schwefelsäure in Procenten oder in einer beliebigen Gewichtsmenge berechnen lässt:

Atomistische Zusammensetzung:			In Procenten:
Schwefel	S	$= 31,98$	32,69
Sauersoff	O_4	$= 63,84$	65,26
Wasserstoff	H_2	$= 2\,..$	2,05
	SO_4H_2	$= 97,82$	100,00.

Das chemische Aufeinanderwirken der Körper bezeichnet man durch das Zeichen + und fügt die entstehenden Produkte vermittelst des Gleichheitszeichens rechterseits hinzu:

$$HgS + Fe = FeS + Hg.$$

Durch diese chemische Umsetzungsgleichung wird ausgedrückt, dass beim Zusammenwirken von Schwefelquecksilber (HgS) mit Eisen (Fe), Schwefeleisen (FeS) und freies Quecksilber (Hg) gebildet werden. Die Gleichung

$$2H + O = H_2O$$

bedeutet, dass durch Vereinigung von 2 Atomen Wasserstoff mit einem Atom Sauerstoff 1 Molecül Wasser gebildet wird.

Zugleich bezeichnen solche Gleichungen die Gewichtsmengen der bei der Reaction einwirkenden und resultirenden Körper: das Gewicht der einwirkenden Körper ist gleich dem Gewicht der resultirenden. Es ist daher jede chemische Gleichung zugleich ein Ausdruck für das Princip der Erhaltung der Substanz (s. S. 5).

Bedingungen des chemischen Umsatzes.

Thermochemische Erscheinungen.

Die chemischen Veränderungen der Körper für sich, die Zerlegung zusammengesetzter Körper in ihre Bestandtheile oder ihre Umwandlung in andere von gleicher Zusammensetzung (in allotrope und isomere Modificationen, siehe Ozon und Phosphor) werden nur durch äussere Einflüsse, durch Wärme, Electricität oder Licht, wie auch durch mechanische Einwirkungen (Compression, Stoss) hervorgerufen. Die Wirkung dieser Agentien, welche alle nur verschiedene Bewegungsformen darstellen (S. 7), besteht in der Mittheilung von Bewegung, wodurch die chemischen Umänderungen eingeleitet oder erst ermöglicht werden. Das chemische Zusammenwirken verschiedenartiger Körper, die Bildung von zusammengesetzten Substanzen aus ihren Bestandtheilen, erfolgt nur bei ihrer unmittelbaren Berührung, indem eine Fernewirkung der Körper nur bei physikalischen Vorgängen wahrzunehmen ist. Die

zur chemischen Einwirkung nothwendige innige Berührung lässt sich bei festen Körpern meist nicht durch blosses mechanisches Mengen erreichen; man erzielt dieselbe gewöhnlich dadurch, dass man die festen Körper oder einen derselben verflüssigt, entweder durch Schmelzen oder durch Lösen in einem Lösungsmittel, wodurch die physikalische Cohaesion der Molecüle abgeschwächt wird. Diese Bedingung drückten die alten Chemiker in dem Satze aus: *corpora non agunt nisi fluida.* Flüssige und gasförmige Körper sind daher eo ipso zur Einwirkung geeignet.

Ausser der innigen Berührung bedarf es aber zur chemischen Einwirkung von verschiedenartigen Körpern, wenigstens zur Einleitung der Reaction, meist noch einer äusseren physikalischen Einwirkung, und zwar derselben Agentien (Wärme, Electricität, Licht), welche auch die Zerlegung von zusammengesetzten Substanzen bewirken (s. oben). Es erklärt sich dies daraus, dass die chemisch mit einander verbundenen Atome häufig zunächst einer Lockerung bedürfen, um auf andere einwirken zu können (s. unten).

Als letzte Ursache des chemischen Umsatzes, der chemischen Bindung der Atome an einander, nimmt man gewöhnlich eine besondere anziehende Kraft, die chemische Affinität oder Verwandtschaft an. Wir wissen aber, dass alle Kräfte auf Bewegungsvorgänge zurückzuführen sind. Zudem ist die Annahme der chemischen Affinität eine sehr unsichere und schwer bestimmbare. So wirken Wasserstoff und Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf einander ein, besitzen also scheinbar keine Affinität; erst beim Erhitzen auf etwa 400° oder beim Durchschlagen eines electrischen Funkens findet ihre Verbindung zu Wasser unter Explosion statt. Ebenso bleibt ein Gemenge von Wasserstoff und Chlor im Dunkeln unverändert; ihre Verbindung erfolgt sehr langsam im zerstreuten Tageslicht, sehr rasch und unter Explosion aber im directen Sonnenlicht, beim Erhitzen oder durch Einwirkung des electrischen Funkens. Die Affinität oder das Vereinigungsbestreben ist daher sehr relativ und von äusseren Einflüssen abhängig. Die Versuche, ihre Grösse aus der Reactionsgeschwindigkeit abzuleiten, führen nicht zu übereinstimmenden oder allgemeinen Resultaten. Es ist daher geeigneter, wenigstens zunächst, von der Bestimmung und Definition der Affinitätsgrössen ganz abzusehen.

Weit präcisere und klarere Resultate ergeben sich aus dem Begriff der Verbindungsenergie und des chemischen Energie-inhaltes der Elemente und Verbindungen (s. Seite 8). Jede

chemische Umsetzung ist stets von einer Energieänderung, einer Entwickelung oder Absorption von Wärme (Electricität etc.) begleitet. Die gewöhnlich gebräuchlichen chemischen Gleichungen, wie solche auf Seite 12 angeführt sind, bezeichnen nur die materielle Seite einer chemischen Reaction, die Natur und die Gewichtsmengen der einwirkenden und entstehenden Substanzen. Wenn sich aber z. B. Wasserstoff und Sauerstoff zu Wasser vereinigen, so findet zugleich ein dynamischer Vorgang statt; es wird eine bedeutende Wärmemenge entwickelt, welche 68000 Calorien (s. Seite 59) entspricht. Die volle, sowohl die Gewichts- als die Energieverhältnisse umfassende Umsetzungsgleichung von Wasserstoff und Sauerstoff zu Wasser, lautet daher:

$$2H + O = H_2O + 68000 \text{ Cal.}$$

Ebenso werden bei der Vereinigung von Wasserstoff mit Chlor zu Chlorwasserstoff 22000 Calorien entbunden:

$$H + Cl = HCl + 22000 \text{ Cal.};$$

während die Vereinigung von Wasserstoff mit Jod zu Jodwasserstoff unter Energieaufnahme, Absorption von 7000 Calorien, stattfindet:

$$H + J = HJ - 7000 \text{ Cal.}$$

Umgekehrt, muss man dem Wasser, um es in Wasserstoff und Sauerstoff zu zerlegen, die ganze entwichene Energie (68000 Cal.) wieder zuführen, welche in den freien Elementen in Form von chemischer (potentieller) Energie enthalten ist. Dagegen findet die Zerlegung von HJ in Wasserstoff und Jod unter Energieentwickelung (7000 Cal.) statt.

Diese, in der Abgabe und Aufnahme von Wärme (Electricität etc.) bestehenden Energieänderungen bilden ein wichtiges Characteristikon jeder chemischen Umsetzung, indem sie wesentliche Aufschlüsse geben über den Verlauf einer Reaction, über die Bildungsweise, die Beständigkeit und den Gesammtcharakter der entstehenden Verbindungen.

Je nachdem bei einer chemischen Umsetzung Wärme (Energie) entwickelt oder absorbirt wird, unterscheidet man dieselben als exothermische und endothermische Reactionen.

Die Vereinigung von Wasserstoff mit Sauerstoff zu Wasser (s. oben) ist eine exothermische Reaction, das Wasser eine exothermische Verbindung. Alle solche exothermischen Verbindungen enthalten weniger Energie als ihre Componenten, und sind daher stabiler und beständiger als die letzteren, in welche sie nur durch Zufuhr von Energie gespalten werden können. Die Bedingungen ihrer Bildung sind schon in den Componenten ent-

halten, weshalb sie auch als directe Verbindungen bezeichnet werden können. Die exothermischen Reactionen erfolgen häufig unmittelbar bei der Berührung der Componenten; gewöhnlich bedarf es aber einer Einleitung der Reaction, eines äussern Anstosses (durch Wärme, Electricität etc.) — was als eine Auslösung der chemischen Energie aufgefasst werden kann und seine Verdeutlichung darin findet, dass die Molecüle der Verbindungen und Elemente zunächst in die sie componirenden Atome gespalten werden müssen. Wenn aber die exothermische Reaction in einem Theile des Gemenges eingeleitet ist, so geht sie meist von selbst weiter und verläuft, entsprechend der entwickelten Wärmemenge, mit geringerer oder grösserer Lebhaftigkeit, welche sich bis zur Explosion steigern kann, — so die Bildung von Wasser oder Chlorwasserstoff aus den Elementen (s. S. 60).

Die endothermischen Reactionen, so die Bildung von Jodwasserstoff aus Jod und Wasserstoff, erfolgen unter Aufnahme von Wärme (Energie). Die endothermischen Verbindungen wie Jodwasserstoff und Chlorstickstoff, enthalten mehr Energie als ihre Componenten und sind daher weniger stabil als die letzteren, in welche sie durch Abgabe von Energie zerfallen können. Da die Bedingungen ihrer Bildung nicht in den Componenten enthalten sind, sondern von aussen zugeführt werden müssen, so können sie als indirecte Verbindungen bezeichnet werden. Dementsprechend entstehen die endothermischen Verbindungen nicht unmittelbar aus den Componenten; auch genügt es nicht die Reaction von aussen einzuleiten, sondern es bedarf einer fortdauernden Zufuhr von Energie, indem sonst ein Stillstand der Reaction eintritt.

Die Zerlegung der Verbindungen in ihre Elemente oder Componenten erfolgt genau in entgegengesetzter Weise, wie ihre Bildung aus denselben Componenten. Die exothermischen Verbindungen, welche weniger Energie als ihre Componenten enthalten, können in letztere nur zerlegt werden, wenn man ihnen die ganze Wärmemenge, die bei ihrer Bildung entwickelt wurde, wieder zuführt. Die Zerlegung einer exothermischen Verbindung, wie die von Wasser in Wasserstoff und Sauerstoff, ist daher eine endothermische Reaction — eine endothermische Zerlegung, welche in ganz analoger Weise erfolgt, wie eine endothermische Verbindung; sie verlangt fortdauernde Energiezufuhr, verläuft nur allmählig, nie explosionsartig, und ist durch das entgegengesetzte Vereinigungsbestreben der Componenten (von Wasserstoff und Sauerstoff zu Wasser) begrenzt (vgl. Dissociation des Wassers).

Die endothermischen Verbindungen dagegen, wie Jodwasserstoff und Chlorstickstoff, welche mehr Energie als ihre Componenten enthalten, können leicht und vollständig in letztere zerfallen. Eine solche exothermische Zersetzung erfolgt in ähnlicher Weise wie eine exothermische Verbindung; sie bedarf nur eines äusseren Anstosses und geht dann von selbst weiter, unter gewissen Bedingungen unter Explosion — ähnlich wie Wasserstoff sich mit Sauerstoff oder Chlor unter Explosion verbindet. Die endothermischen Verbindungen sind daher meist explosive Körper. Einige, wie Chloroxyd und Jodstickstoff, explodiren schon bei einer Berührung oder beim Erwärmen, andere bedürfen dazu einer stärkeren Erschütterung. So zersetzen sich Stickstoffoxyd, Acetylen und Cyan unter Explosion, wenn man in ihnen eine geringe Menge von Knallquecksilber entzündet (Berthelot).

Aus dem Dargelegten ergiebt sich, dass die exothermischen Reactionen, welche Wärme entwickeln, von selbst erfolgen können, während die endothermischen Reactionen stets einer äussern Energiezufuhr bedürfen. Es folgt hieraus der allgemeine Satz, dass bei dem Zusammenwirken mehrerer Körper, ohne Mitwirkung einer äussern Energie, die Reaction in der Richtung verlaufen muss, in welcher am meisten Wärme entbunden wird, — oder, dass aus einem gegebenen System von Körpern dasjenige neue entstehen muss, welches am wenigsten Energie enthält, bei dessen Bildung also die grösste Wärmemenge entwickelt wird. Es ist das der Grundsatz der grössten Wärmeentwickelung.

Dieser Grundsatz kann als ein spezieller Fall des Satzes der mechanischen Wärmetheorie von der Degradation (Dissipation) oder Entropie der Energie aufgefasst werden, nach welchem jede Energie das Bestreben hat in Wärmeenergie überzugehen. Er findet eine Verdeutlichung in dem Satze der Mechanik, dass ein isolirtes System von Körpern sich im Gleichgewichtszustand befindet, wenn alle potentielle Energie in kinetische Energie umgewandelt ist. Es ist das Verdienst Berthelot's, diesen Grundsatz in seiner Allgemeinheit auf die chemischen Erscheinungen angewandt und festgehalten zu haben.

Aus dem Grundsatz der grössten Wärmeentwickelung folgt aber in keiner Weise, dass die chemischen Reactionen auch bei Anwesenheit einer äussern Energie (Wärme) stets nur in der Richtung der Wärmeentwickelung verlaufen müssen, dass nur solche Körper gebildet werden können, welche weniger Energie enthalten, also am meisten Wärme abgegeben haben. Dem chemischen Vereinigungsbestreben der Elementaratome steht die Fähigkeit der chemischen Verbindungen entgegen, durch Wärme in ihre

Componenten zersetzt zu werden. Aehnlich wie die Wärme wirken auch zuweilen Lösungsmittel. Bei einer gegebenen Temperatur wird jede Verbindung in ihre Elemente gespalten (s. Dissociation des Wassers).

Bei dem absoluten Nullpunct der Temperatur (— 273°), bei welchem keine Wärmebewegung mehr stattfindet, können begreiflicher Weise nur exothermische Reactionen erfolgen, während bei der vollen Zersetzungstemperatur einer Verbindung nur eine endothermische Reaction stattfindet. Da nun die Zersetzungstemperaturen meist sehr hoch sind (1000—3000°), so erklärt es sich, dass bei den gewöhnlichen Temperaturen die meisten Reactionen exothermische sind.

Ausserdem ist noch der Umstand in Betracht zu ziehen, dass die chemischen Substanzen nicht aus freien Atomen bestehen, sondern aus Atomaggregaten (Molecülen), die bei der chemischen Einwirkung zunächst in Atome gespalten werden müssen, und dass die Beständigkeit der Verbindungen (ihre Zersetzbarkeit durch Wärme oder Lösungsmittel) nicht immer ihrer Bildungswärme entspricht (s. Seite 61). Der Grundsatz der grössten Wärmeentwickelung könnte daher als Grundsatz der grössten Arbeitsfähigkeit formulirt werden (F. Braun). Practisch ist er in folgenden Satz einzuengen: „Bei den chemischen Veränderungen besteht das Bestreben zur Erzeugung desjenigen Körpers oder Complexes von Körpern, bei deren Bildung die grösste Wärmeentwickelung stattfindet.“ Eine nähere Ausführung dieses für die Verdeutlichung und Erklärung der chemischen Vorgänge wichtigen und sehr allgemein giltigen Satzes wird in der Folge bei den einzelnen Körpergruppen in seinen interessantesten Anwendungen gegeben werden.

Krystallographisches.

Die Chemie befasst sich wesentlich nur mit der Untersuchung der chemischen Veränderungen der Körper. Ihr Gegenstand sind nicht die Körper an sich, in ihren äusseren Eigenschaften, sondern nur nach ihrer substantiellen Zusammensetzung und nach ihren genetischen Beziehungen zu andern Substanzen. Die Erforschung der physikalischen Eigenschaften der nicht organisirten Körper gehört in das Gebiet der Mineralogie, oder, wenn sich dieselbe nicht nur auf die in der Natur vorkommenden Körper beschränkt, sondern auch die zahllosen künstlich dargestellten umfasst, — der Anorganographie. Die reine Chemie berücksichtigt die physikalischen Eigenschaften nur in sofern, als sie zur äussern Charak-

terisirung und eventuellen Erkennung der gegebenen Substanzen oder zur Ableitung von chemischen Gesetzmässigkeiten dienen. Die wichtigsten physikalischen Eigenschaften — die Aggregatszustände, die Schmelz- und Siedetemperaturen, das specifische Gewicht, die Wärmecapacität etc. — sind theils aus der Physik geläufig, theils werden sie im Späteren bei den speciellen Fällen berücksichtigt werden. Es mögen daher hier nur die morphologischen Charaktere der festen Körper eine kurze Besprechung finden.

Die festen homogenen Körper zeigen entweder in allen räumlichen Richtungen gleiche Eigenschaften — sind amorph, oder sie weisen in bestimmten Richtungen Verschiedenheiten auf, die sie als krystallinisch erscheinen lassen. Die Ursache dieses Verhaltens liegt in der Anordnung der kleinsten substantiellen Theilchen, der Molekeln, welche im erstern Falle eine unregelmässige ist und daher nach keiner Richtung Verschiedenheiten verursachen kann, während bei der krystallinischen Structur die Molekeln regelmässig gruppirt sind nach Richtungen verschiedener Dichte und Cohärenz, die in der Spaltbarkeit und in dem optischen und thermischen Verhalten der Körper zum Ausdruck kommen. Eine Folge dieser regelmässigen Lagerung ist, bei ungestörter Ausbildung, die äussere Begrenzung der Körper durch Flächen, Kanten und Ecken, welche die Krystallform darstellen. Die Zahl und Gestalt dieser Krystallelemente ist sehr mannigfaltig und kennt man mehrere Tausend verschiedene Krystallformen. Es gelingt aber, die zahlreichen Formen auf wenige Klassen oder Systeme zurückzuführen, indem man dieselben nach ihren Ausbildungsrichtungen vergleicht und ihre Hauptelemente, die Flächen, auf bestimmte Axen bezieht, d. h. auf Richtungen oder Linien, die durch den Mittelpunkt der Krystalle so gelegt gedacht werden, dass die Flächen symmetrisch zu ihnen liegen. Auf diese Weise, durch Unterscheidung verschiedener Symmetrieverhältnisse, ist die Krystallographie zur Aufstellung folgender 6 Krystallsysteme gelangt:

1) Reguläres oder tesserales System.
2) Quadratisches oder tetragonales System.
3) Rhombisches System.
4) Hexagonales oder rhomboëdrisches System.
5) Monoklines System.
6) Triklines System.

Die Lage einer ebenen Fläche im Raum ist durch drei Punkte eines Coordinatensystems bestimmt, also auch die Lage einer Krystallfläche durch ihre Durchschnittspunkte auf den drei

Krystallaxen, oder durch die Abstände vom Centrum des Axenkreuzes, in welchen die Fläche (bei gedachter gehöriger Ausdehnung) die drei Axen schneidet. Diese Abstände nennt man die Parameter der Fläche. In dem regulären System sind alle drei Axen gleichlang und gleichwerthig, weshalb man sie mit demselben Buchstaben a bezeichnet (Fig. 1, S. 20). Schneidet eine Fläche alle drei Axen in demselben Abstande (beim Octaëder), so ist ihr Parameterverhältniss a : a : a; bei ungleichen Abständen ist das Parameterverhältniss a : a : ma oder a : ma : na, — wo der Parameter auf der ersten Axe immer = 1 gesetzt ist. Liegt eine Ebene einer Axe parallel (schneidet sie im Unendlichen), so ist ihr Parameter zu dieser Axe = unendlich (a : a : ∞ a); liegt sie zwei Axen parallel, so sind zwei Parameter unendlich (a : ∞ a : ∞ a). Diese Parameterverhältnisse bezeichnen demnach die Lage einer Fläche; da nun alle Flächen in den einfachen Krystallformen gleichwerthig sind, so repräsentiren diese Bezeichnungen auch die ganze einfache Krystallform, d. h. die Gesammtheit aller Flächen, die nach demselben Parameterverhältnisse abgeleitet sind.

In dem regulären System, wo alle drei Axen gleich lang sind, sind die Parameter m, n (der Parameter auf der ersten Axe = 1 gesetzt) erfahrungsmässig in allen Krystallen einfache rationale Zahlen (1, $^3/_2$, 2, $^5/_2$, 3, 4 etc.). In den andern Krystallsystemen sind entweder zwei oder drei Axen ungleichwerthig und stehen ihre Längen (a : b : c) und daher auch die Parameter der Flächen (a : mb : nc) in keinem rationalen Verhältniss; aber das Verhältniss der Parametercoëfficienten 1, m, n ist in ihnen, ebenso wie im regulären System, erfahrungsmässig ein einfaches rationales.

Nach der Zahl der Axen sind 5 der krystallographischen Systeme dreiaxige oder trimetrische; nur im hexagonalen System nimmt man aus Zweckmässigkeitsgründen 4 Axen an — tetrametrisches System. Die Axen der fünf trimetrischen Systeme sind entweder alle zu einander rechtwinklig und unterscheiden sich nur durch die verschiedene Länge — die orthometrischen Systeme, das reguläre, quadratische und rhombische; oder sie schliessen auch schiefe Winkel ein — in den beiden klinometrischen Systemen, dem monoklinen und triklinen.

In dem regulären System sind die drei Ausbildungsrichtungen rechtwinklig und ganz gleich, weshalb die zu demselben gehörenden Körper, gleich den amorphen Körpern, das Licht einfach brechen — isometrisches System. Die fünf andern Systeme, mit ungleichen Axen, sind dagegen doppeltbrechend, und zwar zeigen sie entweder nur in einer Richtung einfache Brechbarkeit (optisch einaxige Systeme — das quadratische und hexagonale), oder aber in zwei Richtungen (optisch zweiaxige Systeme — das rhombische, mono- und trikline).

Eine nothwendige, geometrische Ableitung der verschiedenen Krystallsysteme, auf Grund der molecularen Constitution der Substanz, ist von Bravais und Sohncke gegeben worden, indem sie von der Untersuchung der im Raum möglichen regelmässigen Anordnungen von Punkten oder Molekeln ausgehen, d. h. solcher Anordnungen, in denen um jeden Punkt die Gruppirung der übrigen Punkte dieselbe ist. Es gelingt so, die im Raum möglichen Punktordnungen in 7 Gruppen zusammen zu fassen, welche den 7 krystallographischen Systemen entsprechen; hierbei erscheinen die rhomboëdrischen Formen, welche die Krystallographie als hemiëdrische Formen des hexagonalen Systems auffasst, als selbstständiges System.

1) Reguläres System. Die Krystalle dieses Systems sind nach drei rechtwinkligen Richtungen gleichartig ausgebildet und besitzen daher 3 gleichwerthige, gleichlange Axen a, die sich unter rechten Winkeln schneiden (Fig. 1, S. 20). Denkt man sich die Krystallflächen in der Art gelegt, dass sie die drei Axen in gleichen oder ungleichen Abständen schneiden, so leiten sich für die verschiedenen möglichen Parameterverhältnisse (S. 19) folgende sieben einfache Krystallformen ab: 1) Das Octaëder (Fig. 2) mit dem Parameterverhältniss a : a : a, wofür man abgekürzt das Zeichen O schreibt. 2) Das Hexaëder oder der Würfel (Fig. 3) mit dem Zeichen a : ∞ a : ∞ a oder abgekürzt ∞ O ∞.

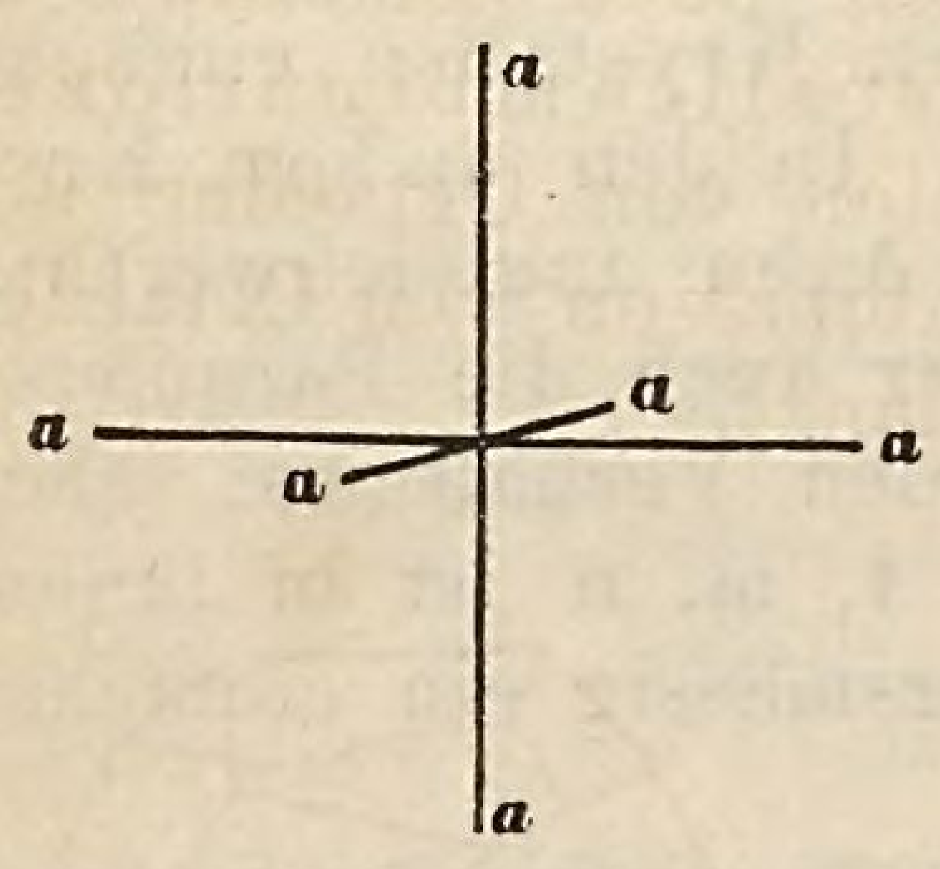


Fig. 1.

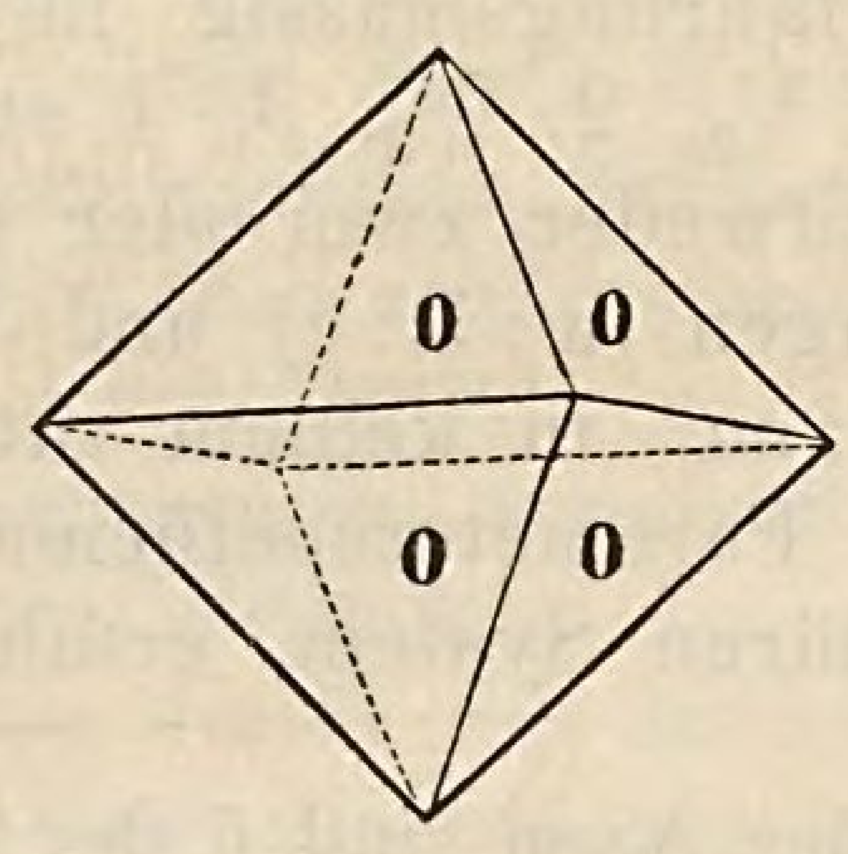


Fig. 2.

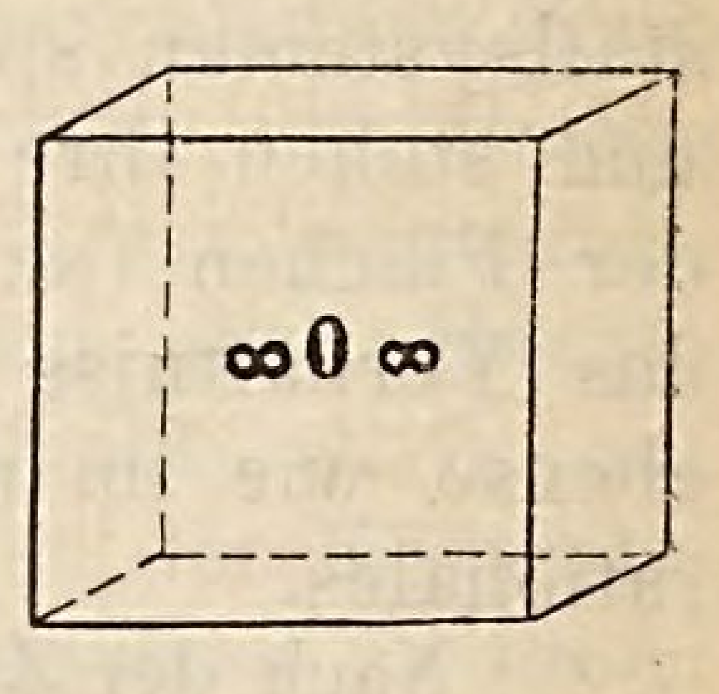


Fig. 3.

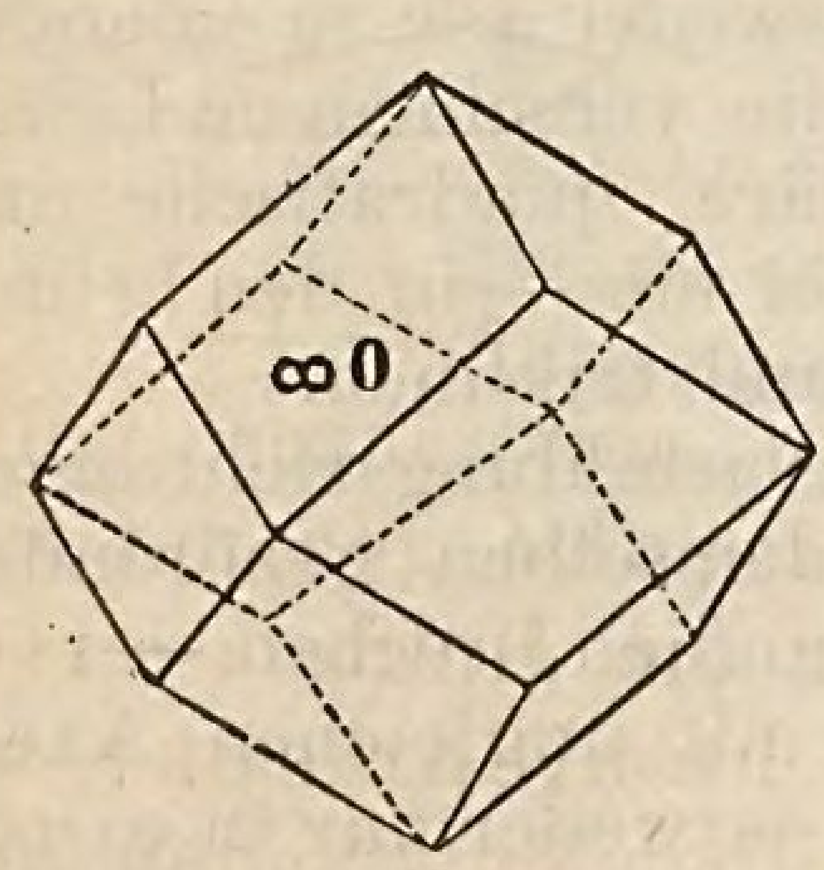


Fig. 4.

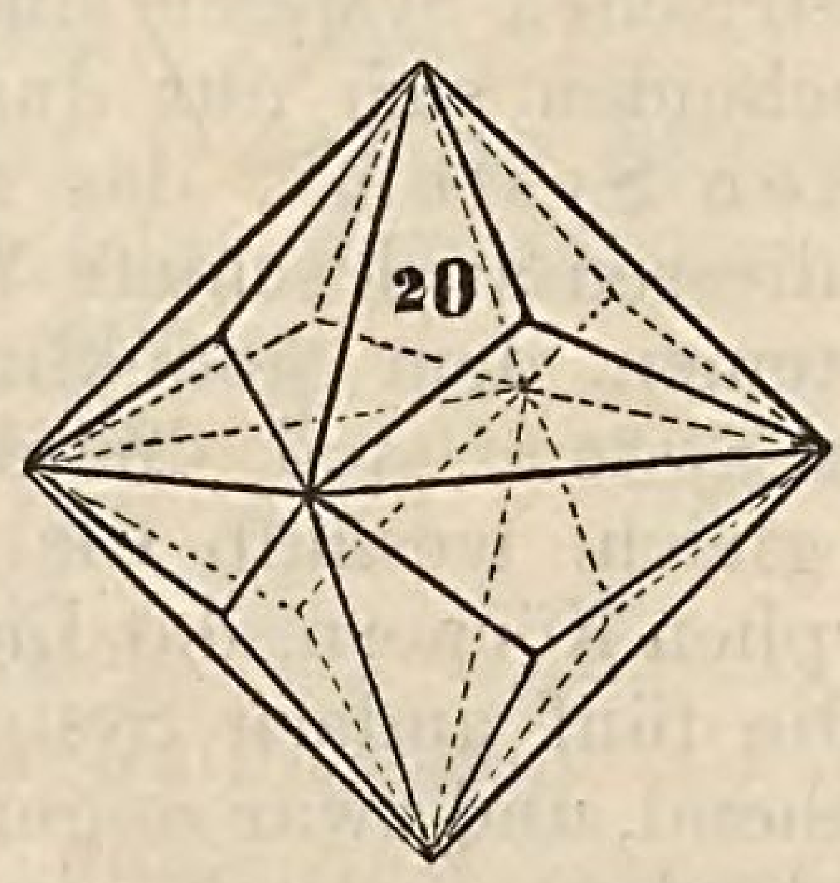


Fig. 5.

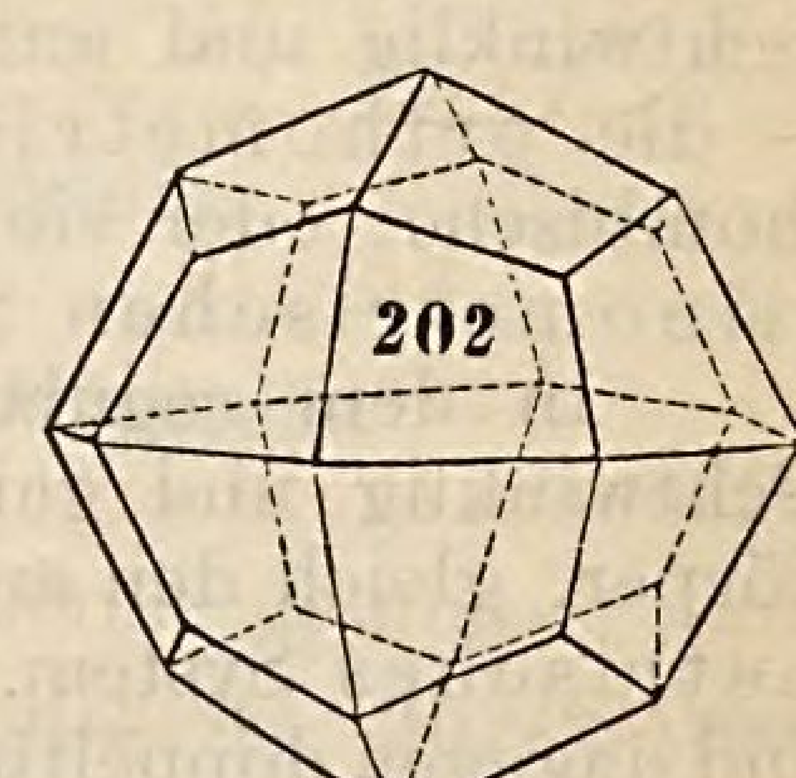


Fig. 6.

3) Das Rhombendodekaëder, Zwölfflächner, a : a : ∞ a oder ∞ O (Fig. 4). 4) Das Triakisoctaëder (Fig. 5), a : a : ma oder mO; es sind deren mehrere möglich, indem $m = {}^3/_2$, 2, 3 etc. sein kann. 5) Das Ikositetraëder (Fig. 6), a : ma : ma oder mOm, wo z. B. m = 2 (am Granat) oder m = 3 (am Salmiak). 6) Das Tetrakishexaëder (Fig. 7), a : ma : ∞a oder mO ∞, wo $m = {}^3/_2$, 2, 3 etc. 7) Das Hexakisoctaëder (Fig. 8), a : ma : na oder mOn, wo z. B. am Flussspath m = 2 und n = 3.

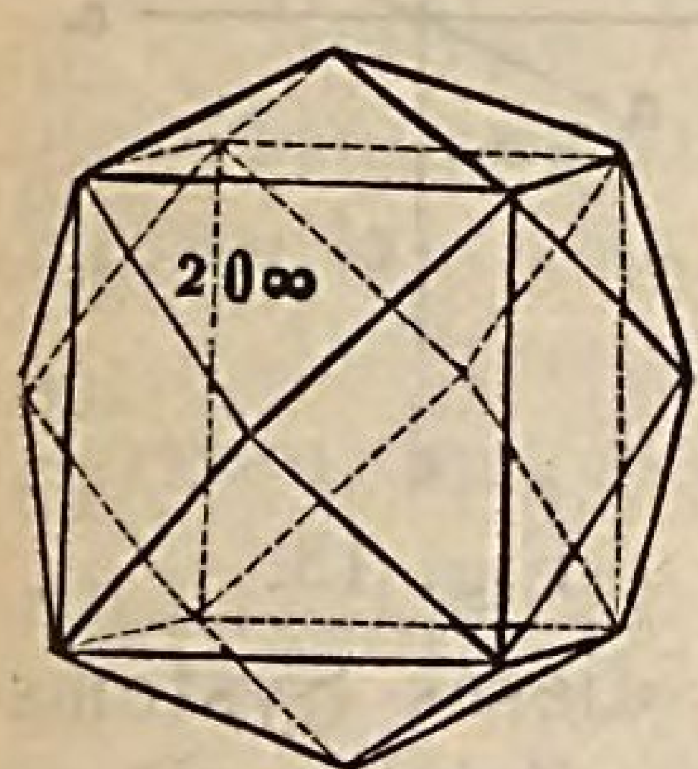


Fig. 7.

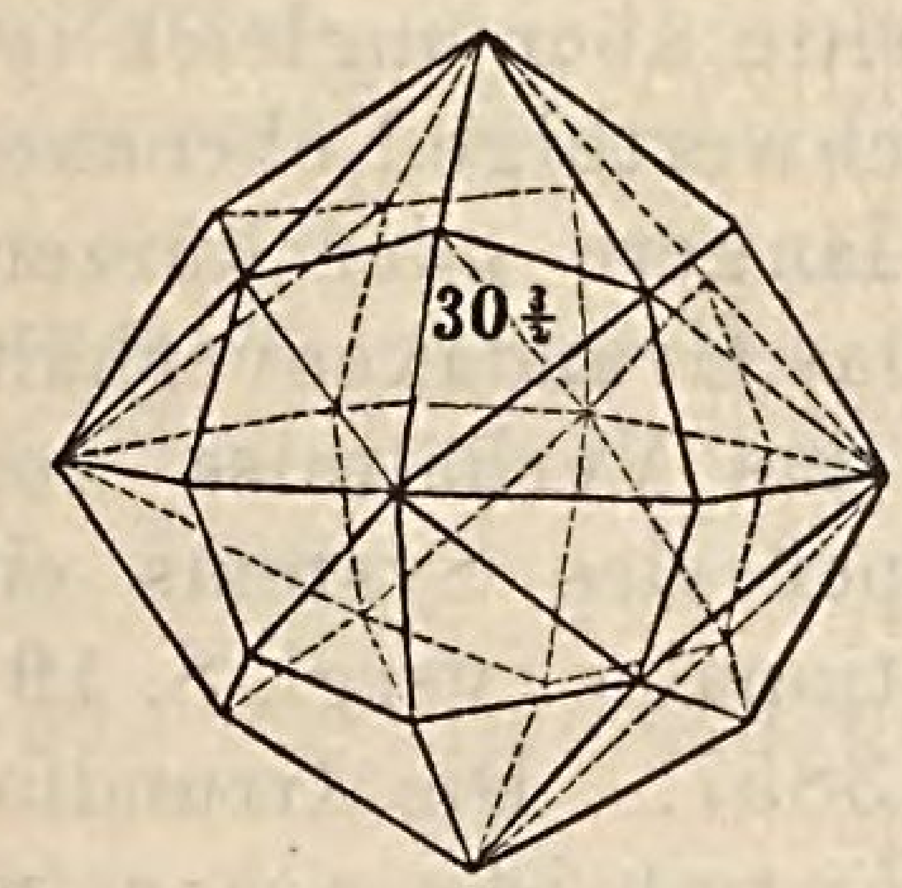


Fig. 8.

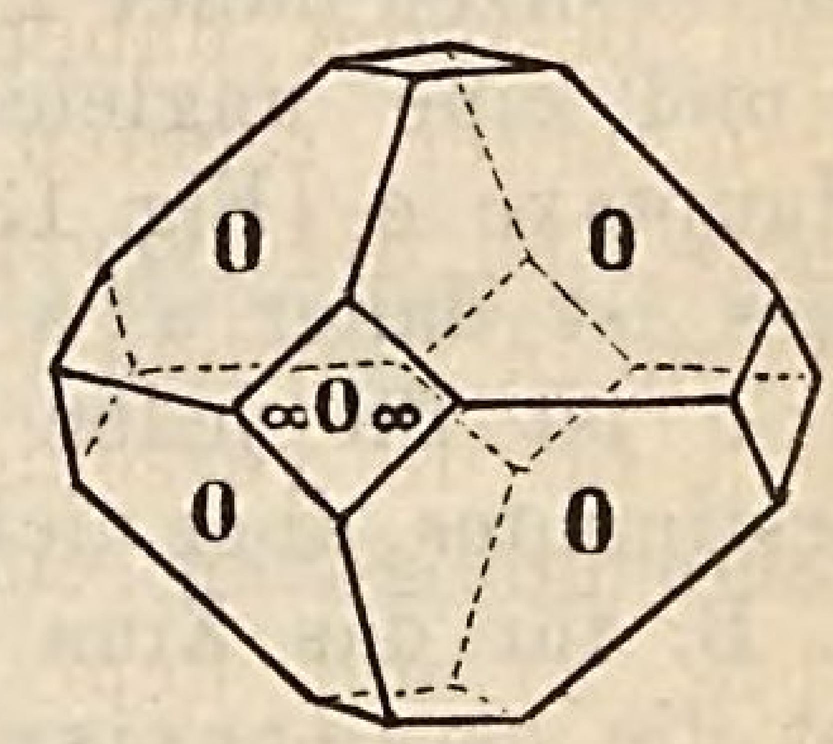


Fig. 9.

Diese sieben einfachen Formen können auch combinirt an einem Krystall auftreten, wodurch die Krystallcombinationen entstehen. So stellt Fig. 9 eine Combination von Octaëder und Würfel dar (am Alaun); Fig. 10 eine Combination von Octaëder, Würfel und Rhombendodekaëder (am Bleiglanz).

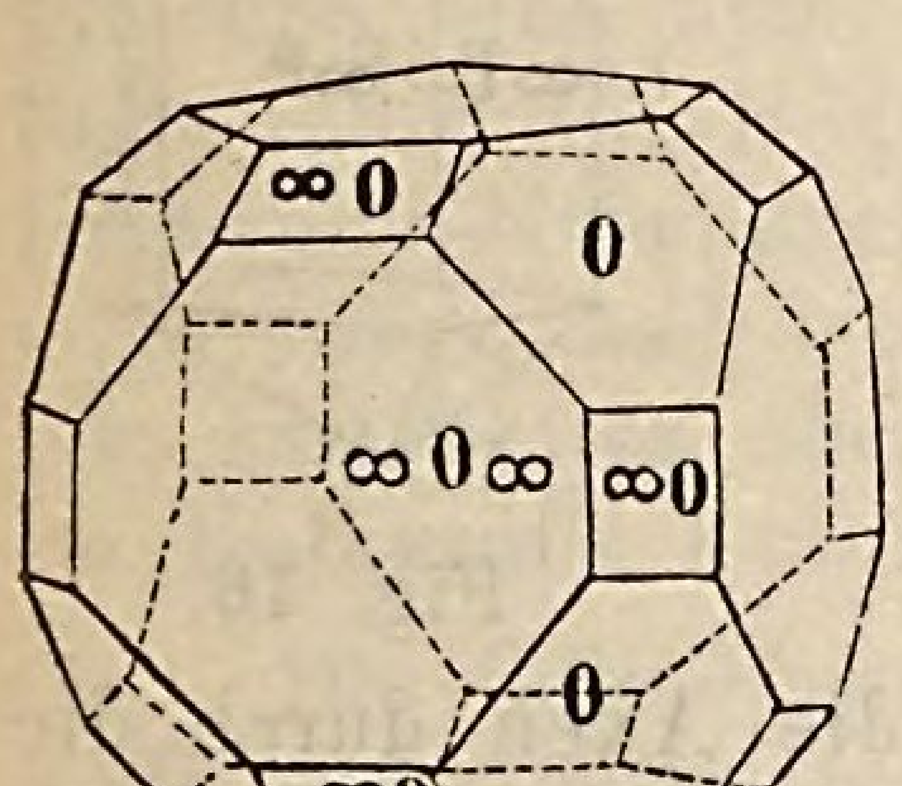


Fig. 10.

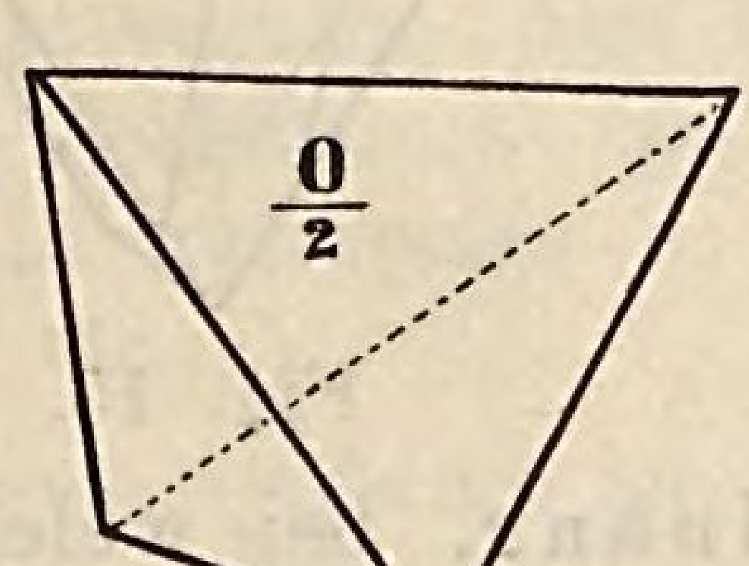


Fig. 11.

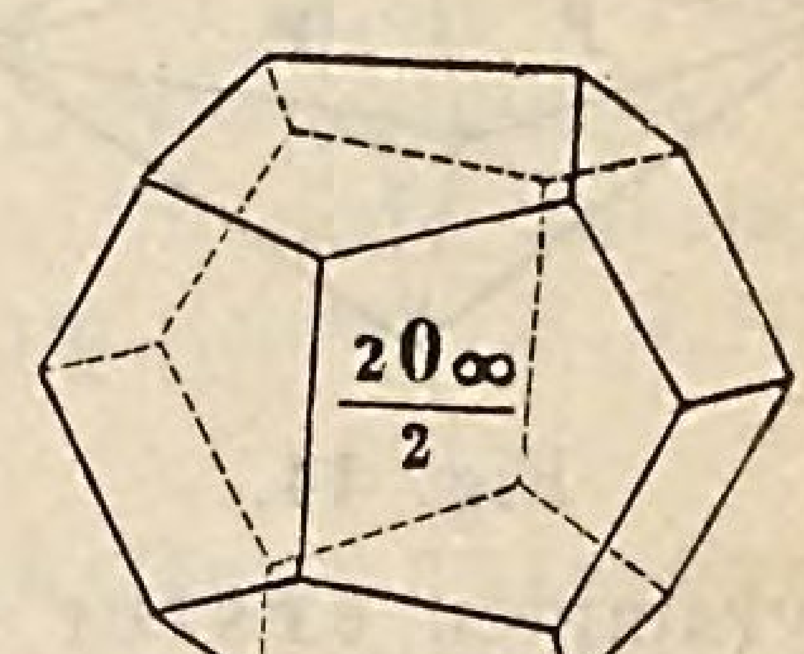


Fig. 12.

Ausser diesen einfachen Formen, die mit ihrer vollen Flächenanzahl erscheinen und daher holoëdrische genannt werden, kommen auch Formen vor, welche nur die Hälfte oder ein Viertel der möglichen Flächen enthalten — hemiëdrische und tetartoëdrische Formen. Man kann dieselben entstanden denken durch Auswachsen der symmetrisch vertheilten halben Anzahl der Flächen der holoëdrischen Formen und bezeichnet sie

daher mit dem Zeichen der entsprechenden holoëdrischen Form dividirt durch 2. Solche hemiëdrischen Formen sind: das Tetraëder $\pm \frac{O}{2}$ (Fig. 11), entstanden aus dem Octaëder, und das Pentagondodekaëder $\frac{mO\infty}{2}$ (Fig. 12), entstanden aus dem Tetrakishexaëder.

2) Quadratisches System. Die Krystalle desselben haben drei rechtwinklige Ausbildungsrichtungen, von denen zwei unter einander gleich sind, die dritte aber ungleich ist. Sie besitzen daher 2 gleichwerthige Nebenaxen a und eine ungleiche, längere oder kürzere Hauptaxe c (Fig. 13). Das Grundaxenverhältniss ist daher a : a : c; das Verhältniss von a : c ist für jeden Körper des Systems ein bestimmtes, aber nicht rationales (vergl. S. 19), z. B. für das Zinn 1:0,3857. Die Grundform*) dieses Systems ist die quadratische Pyramide a:a:c, mit dem Zeichen P — und zwar eine stumpfe Pyramide (Fig. 14), wenn c kleiner, oder eine spitze Pyramide, wenn c grösser als a ist. Von diesen

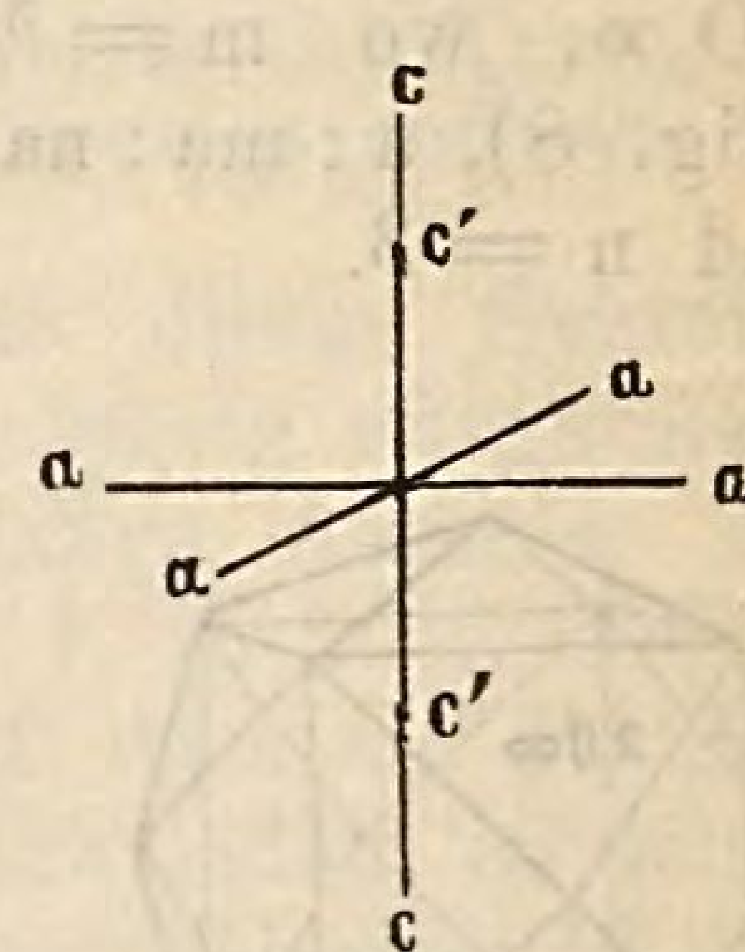


Fig. 13.

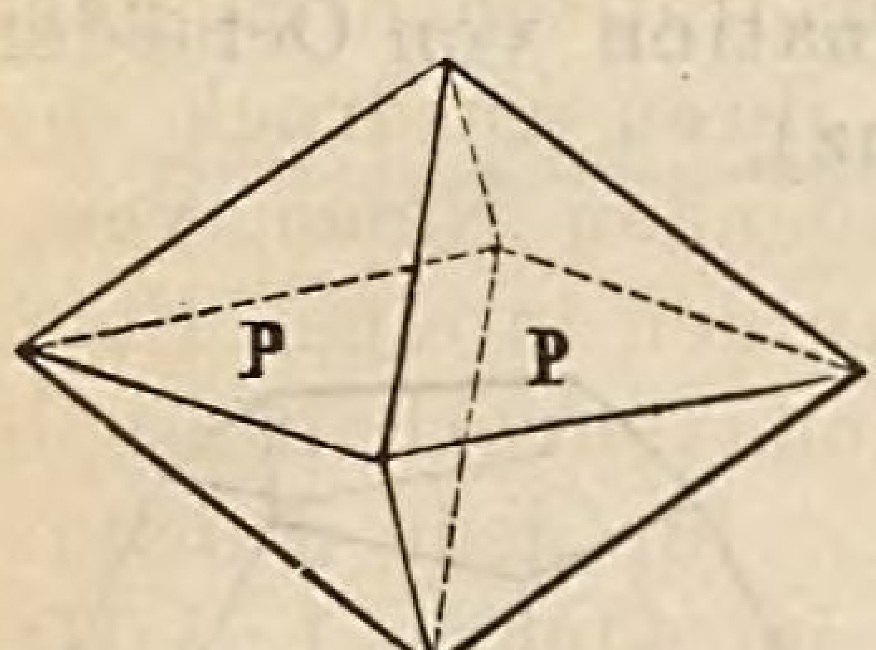


Fig. 14.

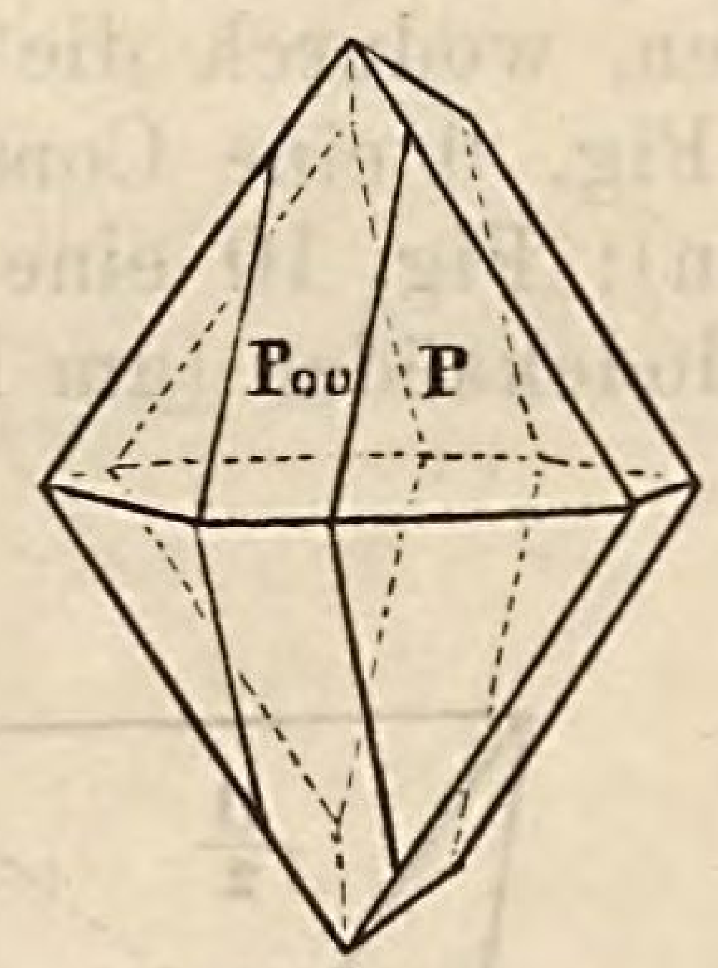


Fig. 15.

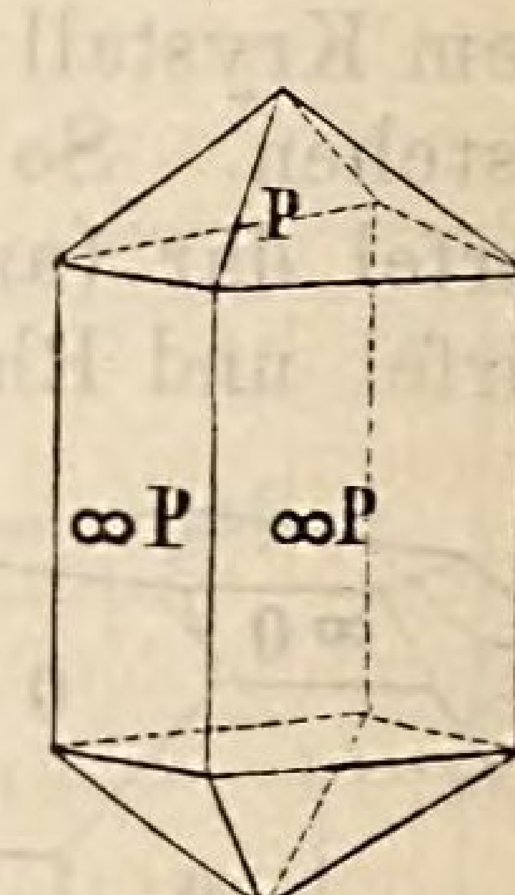


Fig. 16.

Pyramiden erster Ordnung, bei welchen die Axen durch die Ecken gehen, unterscheidet man Pyramiden zweiter Ordnung, bei denen die zwei Nebenaxen durch die Mitte der Randkanten gehen. Die Flächen der letztern sind einer Nebenaxe parallel ausgebildet, und ist daher ihr Zeichen a:∞ a : c oder P ∞ . Fig. 15 stellt eine Combination einer Pyramide erster und zweiter Ordnung dar.

Ausser den Pyramiden erster und zweiter Ordnung mit dem Grundaxenverhältniss a : c, können an demselben Krystall auch andere Pyra-

*) Als Grundform wählt man diejenige Form, auf welche sich die andern Formen desselben Minerals am einfachsten beziehen lassen.

miden auftreten, welche die Hauptaxe in der Entfernung mc schneiden Auch hier ist m eine einfache rationale Zahl, z. B. 3, 2, $^1/_2$, $^1/_3$ etc.. Das Zeichen solcher Nebenpyramiden erster Ordnung ist a:a:mc = mP, das der Nebenpyramiden zweiter Ordnung a:∞a:mc = mP∞. Der Coefficient der Hauptaxe wird stets vor P geschrieben.

Schneiden die Pyramidenflächen die Hauptaxe im Unendlichen, so resultirt ein quadratisches Prisma, und zwar entweder das Prisma erster Ordnung mit dem Zeichen a:a:∞c = ∞P oder das Prisma zweiter Ordnung a:∞a:∞c = ∞P∞. Fig. 16 zeigt eine Combination des quadratischen Prismas mit der quadratischen Pyramide, wie sie am Zircon und phosphorsauren Kalium auftritt.

Bei dem Parameterverhältniss der Flächen a:ma:nc resultirt die ditetragonale Pyramide nPm, der das ditetragonale Prisma a:ma:∞c = ∞Pm entspricht.

Auch im quadratischen System sind verschiedene hemiëdrische Formen möglich, von denen das dem Tetraëder entsprechende tetragonale Sphenoïd $\pm\frac{P}{2}$ erwähnt sei. Im quadratischen System krystallisiren Kupferkies, Zinn, Kaliumphosphat etc.

3) Hexagonales System. Die Formen dieses Systems zeigen, gleich denen des quadratischen Systems, eine sich besonders (vor den andern) auszeichnende Ausbildungsrichtung, weshalb man diese als Hauptaxe c annimmt. Sie unterscheiden sich von den viergliedrigen Formen des quadratischen Systems durch ihre sechsgliedrige Symmetrie, welche ihren Ausdruck in 3 gleichen, sich unter Winkeln von 60^0 schneidenden Nebenaxen a findet (Fig. 17, S. 24). Die Hauptaxe steht zu den in einer Ebene liegenden Nebenaxen rechtwinklig. Das Grundaxenverhältniss ist a:a:(a):c und ist das Verhältniss von a:c für jede Substanz ein bestimmtes aber nicht rationales z. B. im Quarz 1:1,100, im Kalkspath 1:0,8543 etc.

Die Grundform dieses Systems ist die hexagonale Pyramide a:a:(∞a):c = P, von welcher sich das hexagonale Prisma a:a:(∞a):∞c = ∞P ableitet; und zwar giebt es wie im quadratischen System Pyramide und Prisma erster und zweiter Ordnung — letztere mit den Zeichen a:2a:(2a):c = P2 und a:2a:(2a):∞c = ∞P2. Ferner kommen ausser der Grundpyramide erster und zweiter Ordnung, mit dem Grundaxenverhältnisse a:c, an demselben Krystall auch andere Pyramiden vor, welche die Hauptaxe in der Entfernung mc schneiden; ihr Zeichen ist mP und mP2. Fig. 18 stellt die Combination von Pyramide und Prisma dar, wie sie am Apatit vorkommt. Bei dem allgemeinen Parameter-

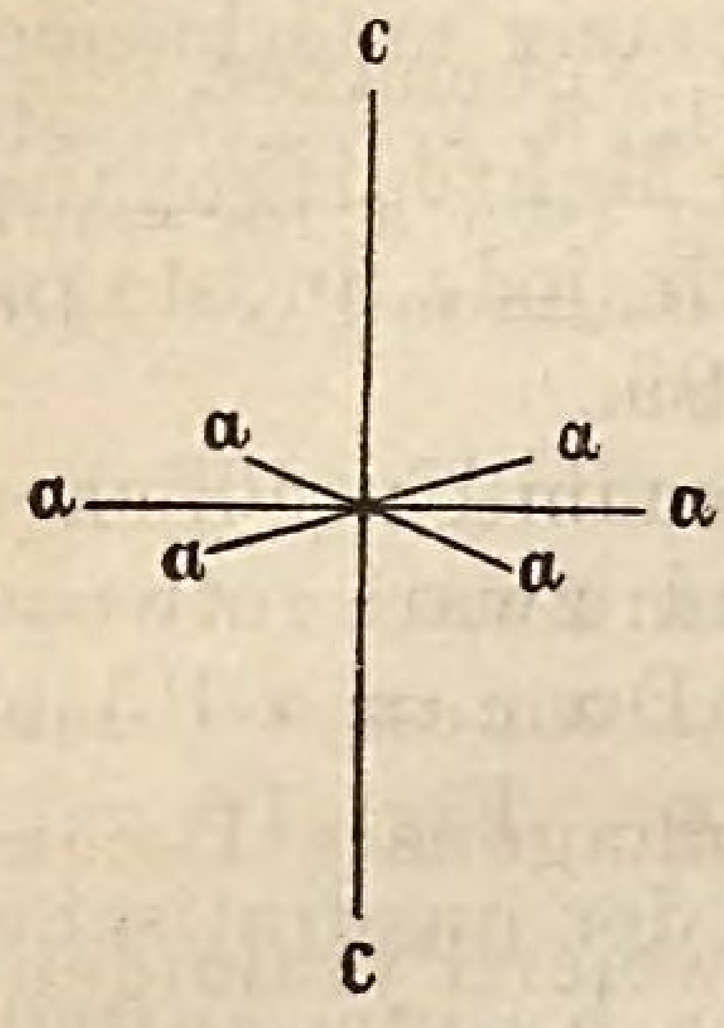


Fig. 17.

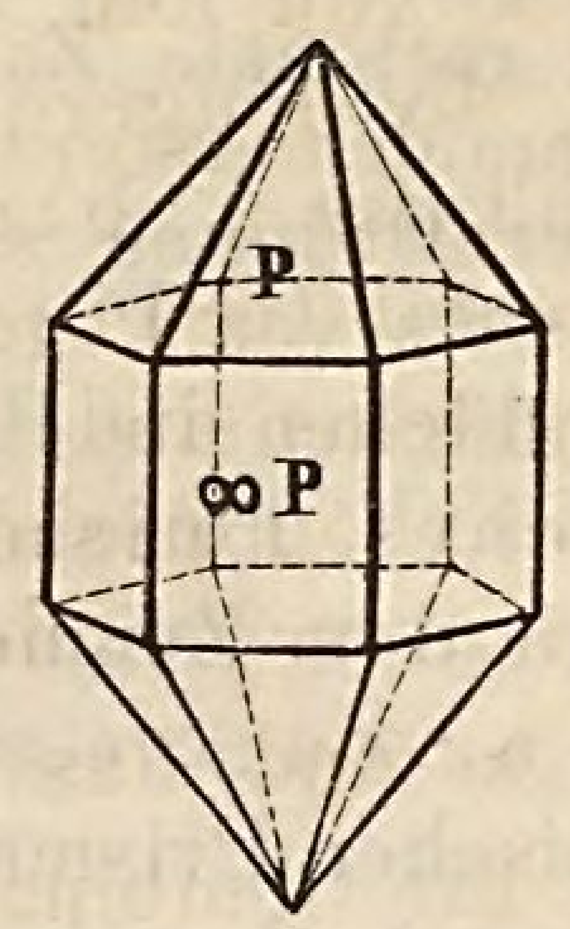


Fig. 18.

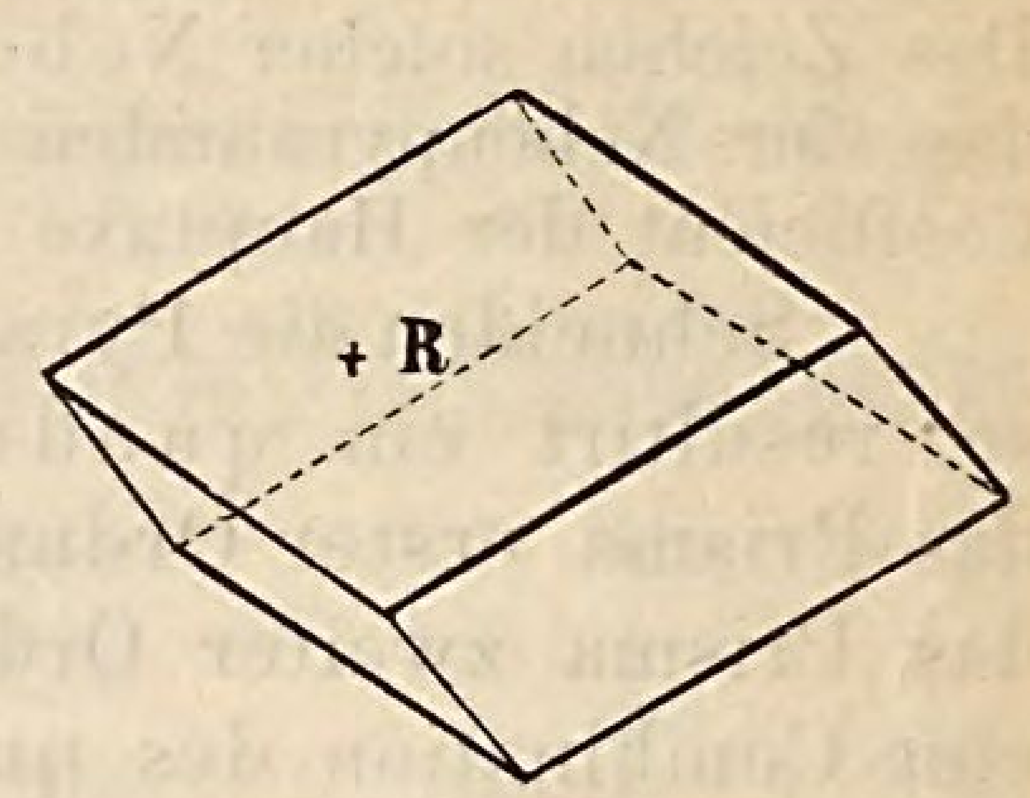


Fig. 19.

verhältniss a : na : (ra) : mc (wo der Parameter der dritten Nebenaxe ra, wie in allen andern hexagonalen Formen, schon durch die Parameter der zwei ersten Nebenaxen gegeben ist) resultirt die dihexagonale Pyramide mPn und das dihexagonale Prisma ∞Pn.

Von den Pyramiden mP leiten sich als hemiëdrische Form, durch Auswachsen der abwechselnden Flächen, die Rhomboëder $\pm\frac{mP}{2} = \pm$ mR ab (Fig. 19). Eine andere wichtige hemiëdrische Form ist das von der dihexagonalen Pyramide derivirende Skalenoëder $\pm\frac{mPn}{2}$. Bemerkenswerth ist, dass die hemiëdrischen Formen des hexagonalen Systems vor den holoëdrischen Formen besonders häufig in der Natur in zahlreichen Combinationen vorkommen (namentlich am Kalkspath), weshalb dieselben zuweilen auch als ein besonderes System behandelt werden.

4. Rhombisches System. Es hat drei rechtwinklige, ungleich lange Axen a, b, c. Eine beliebige Axe als Verticalaxe

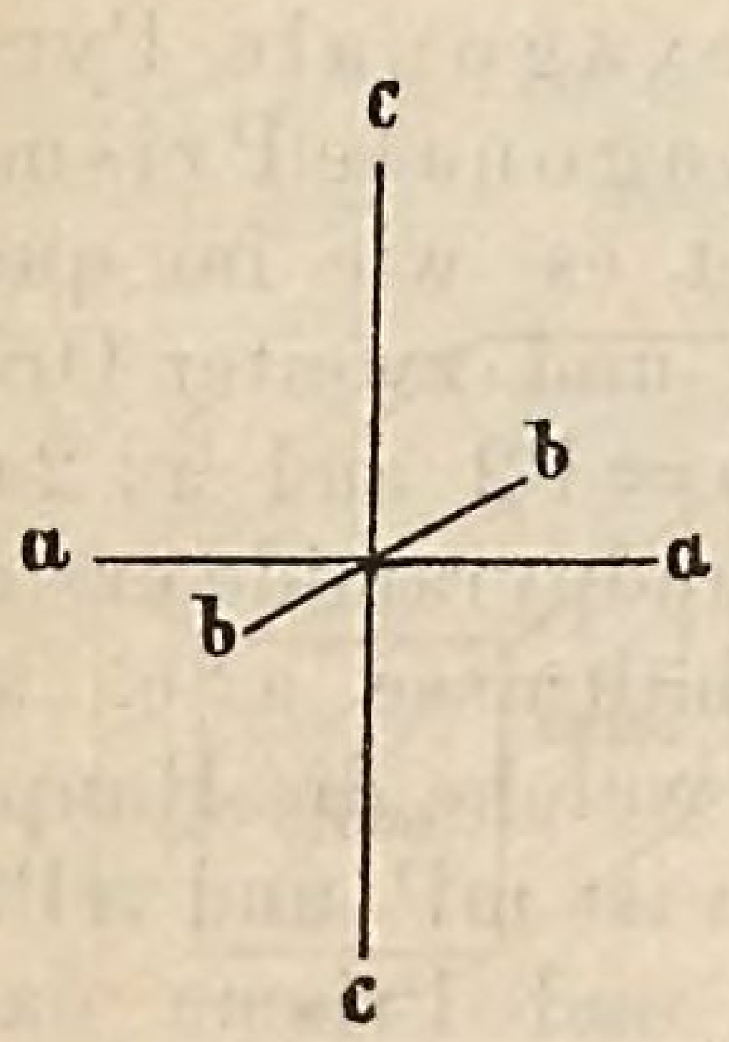


Fig. 20.

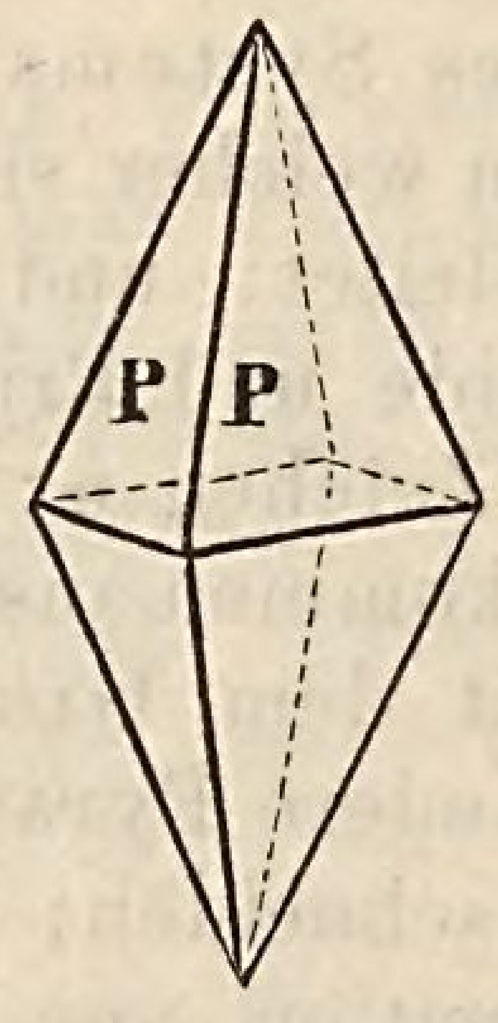


Fig. 21.

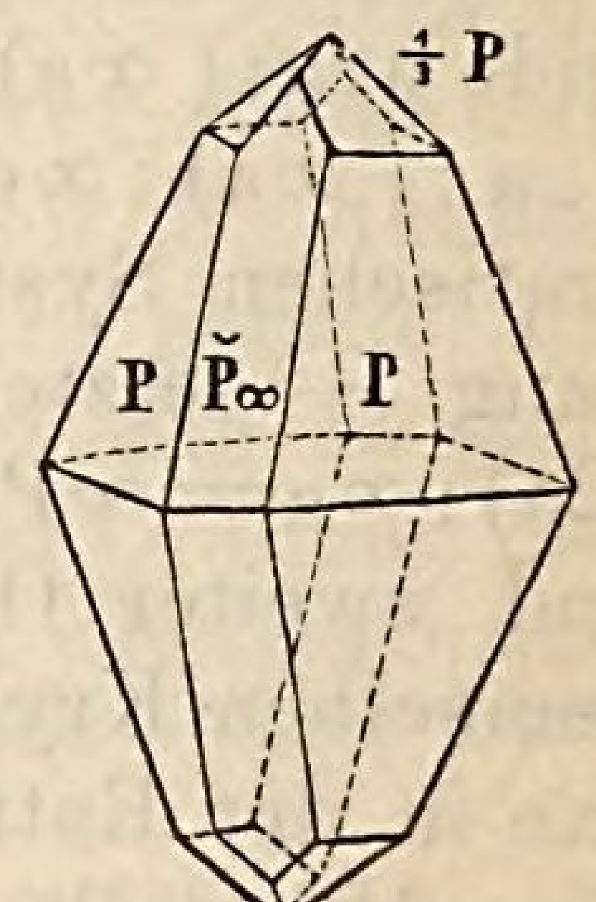


Fig. 22.

c angenommen, bezeichnet man von den beiden Nebenaxen die kürzere a als Brachydiagonale, die längere b als Makrodiagonale (Fig. 20). Das Grundaxenverhältniss a : b : c ist für jede Substanz ein bestimmtes, z. B. für Schwefel 0,811 : 1 : 0,899.

Die Hauptformen dieses Systems sind: die rhombische Pyramide $a : b : c = P$ (Fig. 21), das rhombische Prisma $a : b : \infty c = \infty P$ und die aus zwei Flächenpaaren bestehenden Domen — das brachydiagonale $\infty a : b : c = \breve{P}\infty$ und das makrodiagonale Doma $a : \infty b : c = \bar{P}\infty$. Fig. 22 stellt die Combination zweier Pyramiden mit dem brachydiagonalen Doma dar. Es gehören zu diesem System Schwefel (der natürliche und der aus Schwefelkohlenstoff krystallisirte), Kalisalpeter, Arragonit, Schwerspath.

5. Monoklines System. Enthält 3 ungleiche Axen, von denen eine gegen die zwei andern rechtwinklig, diese aber gegen einander schiefwinklig gerichtet sind (Fig. 23); a zu b und a zu c rechtwinklig, c zu b schiefwinklig mit dem Winkel β. Die Krystalle dieses Systems sind meistens nach einer der schiefwinklig zu einander stehenden Axen (c und b) vorzugsweise ausgebildet, weshalb man eine derselben als Hauptaxe c annimmt. Von den beiden Nebenaxen nennt man b die klinodiagonale, a die orthodiagonale. Das Grundaxenverhältniss ist für jede Substanz ein bestimmtes, z. B. für Eisenvitriol 1,1704: 1 : 1,5312 mit dem Winkel $\beta = 76^0 33'$. Die Grundform ist die monokline Pyramide $a : b : c = P$, aus zwei Hemipyramiden $+P$ und $-P$ bestehend (Fig. 24). Ihr entspricht das monokline Prisma ∞P. Es krystallisiren in diesem System Schwefel (geschmolzener), Soda, Borax, Dinatriumphosphat ($PO_4HNa_2 + 12H_2O$), Glaubersalz, Orthoklas.

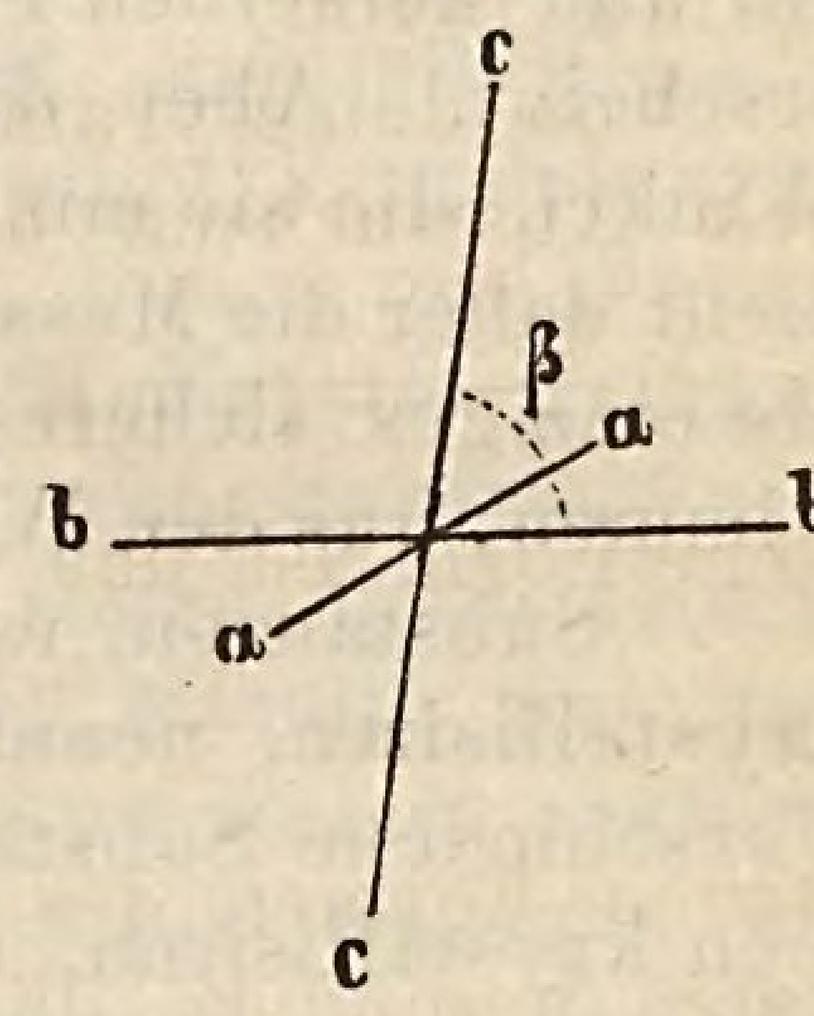


Fig. 23.

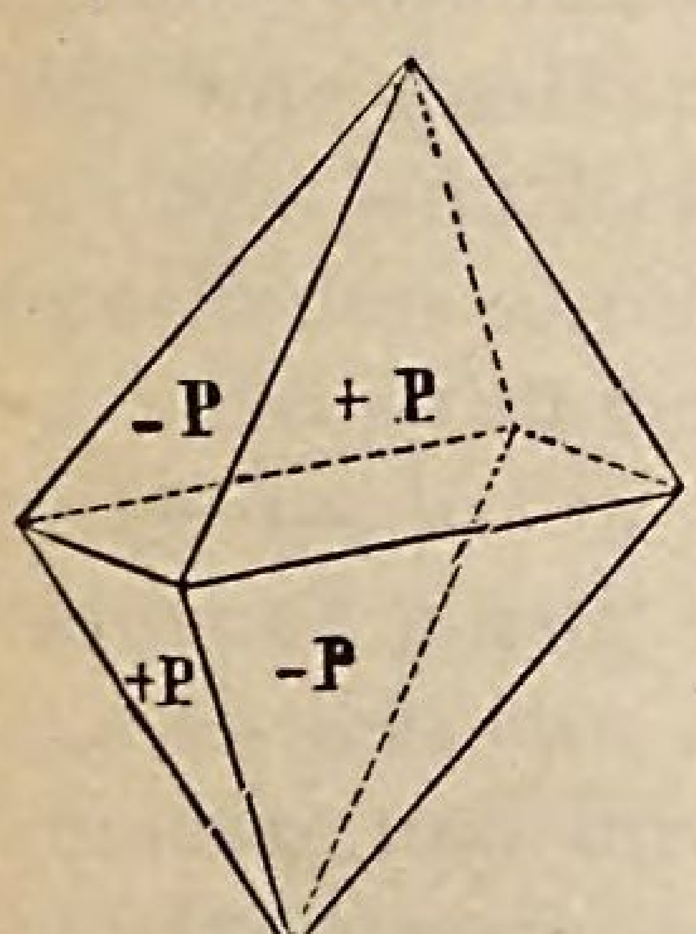


Fig. 24.

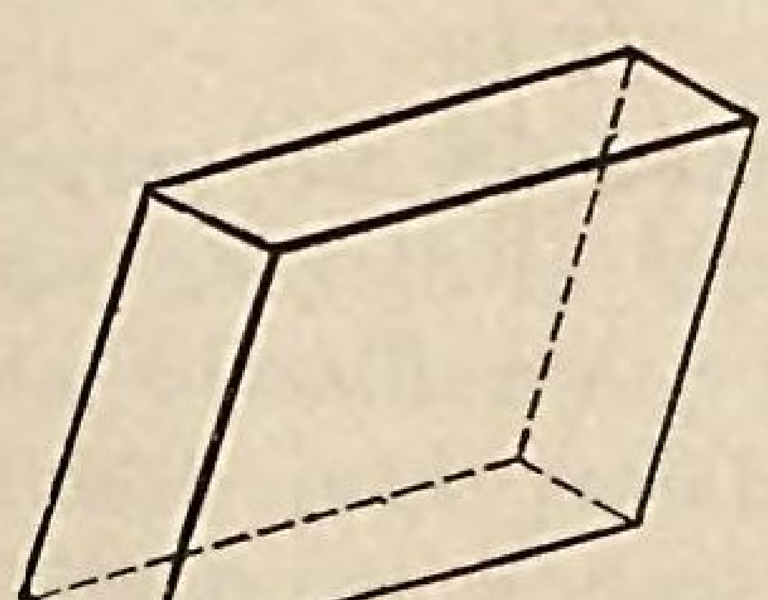


Fig. 25.

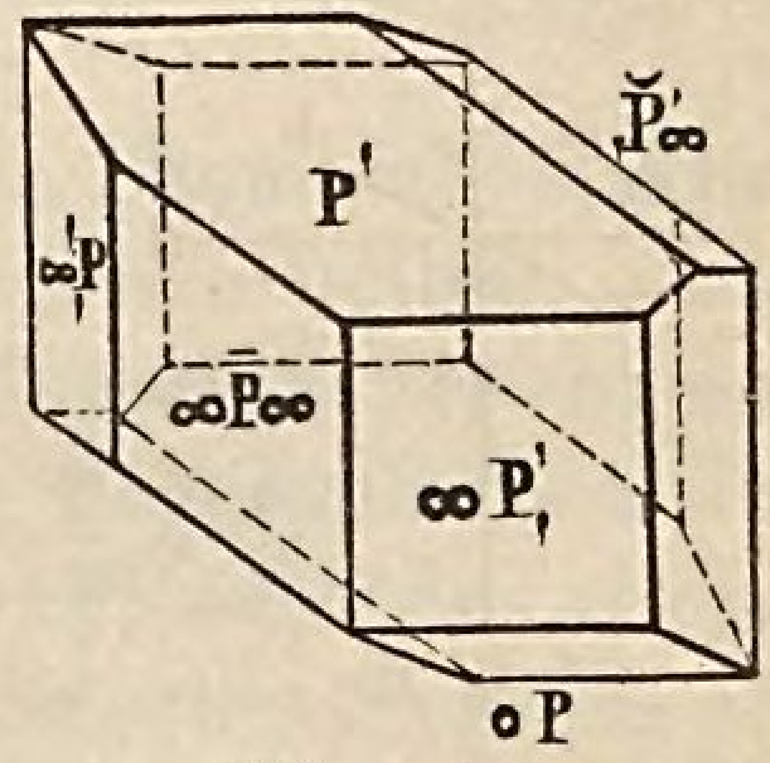


Fig. 26.

6. Triklines System. Drei ungleiche Axen, die alle drei zu einander schiefwinklig stehen. Das Grundaxenverhältniss a:b:c und die drei Winkel sind für jede Substanz bestimmte. Die Formen dieses Systems werden sehr verwickelt, da die trikline Pyramide P als aus vier Viertelpyramiden bestehend aufgefasst werden muss, und das trikline Prisma ∞P (Fig. 25) aus zwei Hemiprismen besteht. Es krystallisiren in diesem System Kaliumdichromat, Albit, Borsäure, Kupfervitriol. — Fig. 26 (S. 25) stellt die gewöhnliche Krystallform des letzteren dar.

In der Natur kommen jedoch die Krystalle, schon weil sie angewachsen sind, fast nie so regelmässig ausgebildet vor, wie es die obigen Abbildungen darstellen. Gewöhnlich sind sie nach einzelnen Axen mehr oder weniger ausgebildet, wodurch die Flächen ein und derselben Form ungleich und der ganze Krystall verzerrt erscheint. Aber die Lage der Flächen gegen die Axen und die Winkel, die sie mit einander bilden, bleiben stets unverändert. Es dient daher die Messung der Flächenwinkel mittelst des Goniometers als einziges sicheres Mittel, um complicirte Krystallformen zu bestimmen; aus den Winkeln berechnet man dann das Axenverhältniss.

Substanzen, welche in zwei oder drei verschiedenen Systemen krystallisiren, nennt man dimorph, trimorph (siehe Schwefel). Verschiedene Substanzen, die in denselben oder sehr ähnlichen Formen krystallisiren, nennt man isomorph (vergl. Isomorphismus).

Specieller Theil.

Klassification der Elemente.

Gewöhnlich theilt man die Elemente in zwei Klassen ein, in Metalle und Metalloide (s. Seite 5). Die Metalle haben das bekannte metallische Aussehen und sind gute Leiter der Wärme und Electricität; die Metalloide oder Nichtmetalle zeigen diese Eigenschaften nicht, oder in weniger hohem Grade. In chemischer Beziehung besitzen die Metalloide die Fähigkeit, sich mit Wasserstoff zu verbinden und flüchtige, meist gasförmige Verbindungen mit ihm zu bilden; ihre Sauerstoffverbindungen bilden mit Wasser vorzüglich Körper, die man Säuren nennt. Die Metalle dagegen verbinden sich meistens nicht mit Wasserstoff; ihre Sauerstoffverbindungen bilden mit Wasser vorzüglich die sogenannten Basen. Ferner werden die binären Verbindungen der Metalle mit den Metalloiden durch den galvanischen Strom stets derart zerlegt, dass das Metall am electronegativen, das Metalloid dagegen am electropositiven Pol ausgeschieden wird. Demnach sind die Metalle mehr electropositiver, basischer — die Metalloide dagegen electronegativer, säurebildender Natur. Eine scharfe Grenze lässt sich jedoch zwischen Metallen und Metalloiden nicht feststellen. Es giebt Elemente, die ihrem äusseren Ansehen nach als Metalle erscheinen, in chemischer Beziehung sich aber durchaus wie Metalloide verhalten und umgekehrt. So nähert sich der Wasserstoff, ein gasförmiges Element, in seinem chemischen Verhalten durchaus den Metallen, während das metallische Antimon sich den Metalloiden anreiht.

Es ist daher richtiger, die Elemente, ihren chemischen Analogien nach, in einzelne natürliche Gruppen einzutheilen. Die beste und einzig mögliche Classificirung aller Elemente beruht auf dem Gesetz der Periodicität, nach welchem die Eigenschaften der Elemente und ihrer Verbindungen *periodische Funktionen* der *Atomgewichte* darstellen. Wir werden auf das periodische System im Spätern näher eingehen; dasselbe liegt auch diesem Lehrbuch zu

Grunde, und betrachten wir ihm entsprechend die Elemente nach einzelnen natürlichen Gruppen von ähnlichem chemischem Verhalten. Die ersten dieser Gruppen, welche fast alle sogenannten Metalloide und einige Metalle umfassen, sind folgende:

Fluor	Sauerstoff	Stickstoff	Kohlenstoff	Bor
Chlor	Schwefel	Phosphor	Silicium	
Brom	Selen	Arsen	—	
Jod	Tellur	Antimon	Zinn.	
		Wismuth.		

Der Wasserstoff gehört zu keiner dieser Gruppen; den metalloiden und metallischen Charakter in sich vereinigend, bildet er gleichsam den Typus aller Elemente, weshalb er auch zuerst abgehandelt wird. Das Bor, welches ebenfalls zu den Metalloiden gerechnet wird, steht isolirt da, differirt etwas in seinem chemischen Verhalten von den Metalloiden und bildet den Uebergang zu den metallischen Elementen Beryllium und Aluminium.

Wasserstoff.

$H = 1 \qquad H_2 = 2.$

Der Wasserstoff (Hydrogenium), ein gasförmiger Körper, kommt im freien Zustande auf der Erdoberfläche nur ausnahmsweise vor, da er mit dem Sauerstoff der Luft sich leicht verbindet. Dagegen findet er sich in bedeutenden Mengen in der Photosphäre der Sonne und anderer Fixsterne. In chemisch gebundenem Zustande findet er sich hauptsächlich im Wasser und in den meisten Substanzen vegetabilischen und animalischen Ursprungs. Er wurde zuerst von Paracelsus im 16. Jahrhundert entdeckt und brennbare Luft genannt, aber erst 1781 fanden Watt und Cavendish, dass der Wasserstoff beim Verbrennen an der Luft Wasser bildet; Lavoisier zeigte dann 1783, dass der Wasserstoff ein Bestandtheil des Wassers ist, und dass letzteres eine chemische Verbindung der Elemente Wasserstoff und Sauerstoff darstellt.

Darstellung. Der Wasserstoff kann leicht aus dem Wasser, einer Verbindung von Wasserstoff mit Sauerstoff, gewonnen werden. Die Zersetzung des Wassers, durch Entziehung von Sauerstoff, wird durch einige Metalle, wie Natrium und Kalium, schon bei gewöhnlicher Temperatur bewirkt. Beide Metalle wirken äusserst heftig auf Wasser ein, indem sie gasförmigen Wasserstoff ausscheiden. Zur Ausführung des Versuches nimmt man ein Stück Natrium, wickelt es in ein Drahtnetz und bringt es mittelst einer

Zange unter die Mündung eines mit Wasser gefüllten und unter Wasser umgekehrten gläsernen Cylinders (Fig. 27). Alsbald entwickeln sich stürmisch Gasblasen von Wasserstoff, die das Wasser verdrängen und sich im Cylinder ansammeln. Die Reaction zwischen Natrium und Wasser wird durch folgende chemische Gleichung ausgedrückt:

$$\underset{\text{Wasser}}{H_2O} + \underset{\text{Natrium}}{Na} = NaOH + \underset{\text{Wasserstoff.}}{H}$$

Der Körper NaOH, welcher Aetznatron genannt wird, bleibt im überschüssigen Wasser gelöst.

Aehnlich zersetzen andere Metalle das Wasser bei erhöhter Temperatur. Zur Zerlegung des Wassers durch Eisen lässt man Wasserdämpfe durch eine Röhre streichen, welche mit Eisenspähnen gefüllt und in einem Ofen zur Rothgluth erhitzt ist. Das Eisen entzieht hierbei dem Wasser den Sauerstoff, sich mit ihm verbindend; der frei werdende Wasserstoff wird über Wasser in einem Cylinder aufgesammelt.

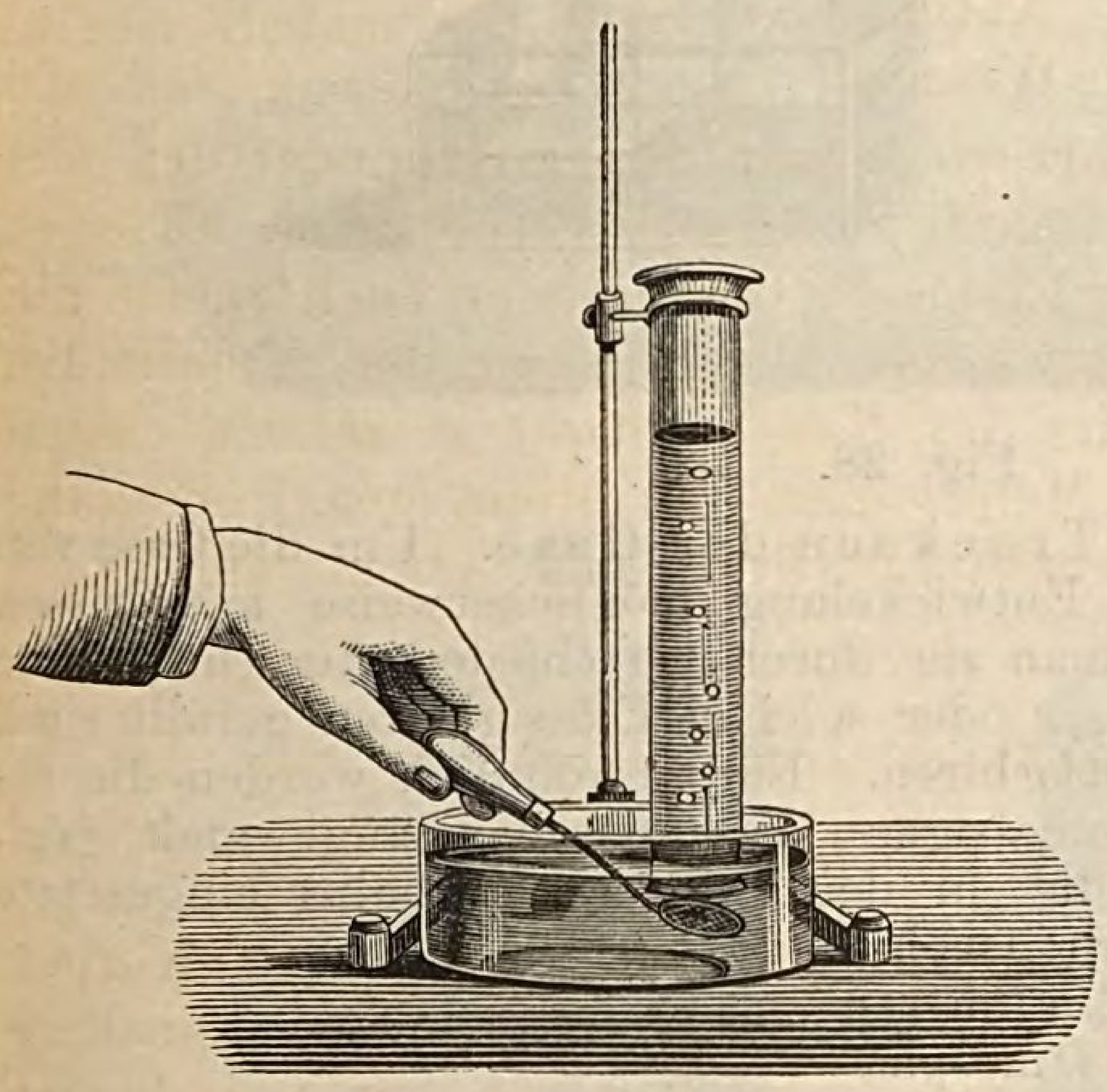


Fig. 27.

Gewöhnlich gewinnt man im Laboratorium den Wasserstoff durch Einwirkung von Zink auf Salzsäure oder Schwefelsäure. Die Reaction mit Schwefelsäure verläuft nach folgender Gleichung:

$$Zn + \underset{\text{Schwefelsäure}}{SO_4H_2} = \underset{\text{Zinksulfat.}}{SO_4Zn} + 2H$$

In eine Flasche (Fig. 28, S. 30) bringt man gekörntes Zink (erhalten durch Eingiessen von geschmolzenem Zink in Wasser), setzt den doppelt durchbohrten Kork ein und giesst dann durch die Trichterröhre *eb* Schwefelsäure hinzu, die mit ungefähr 3 Volumen Wasser verdünnt ist. Alsbald beginnt die Gasentwickelung; der durch das Gasableitungsrohr *f* entweichende Wasserstoff wird über Wasser aufgefangen. Der so gewonnene Wasserstoff zeigt, in Folge einer geringen Beimengung fremder Substanzen, einen schwachen Geruch; ganz reiner Wasserstoff wird durch Erhitzen von ameisensaurem Kalium mit Kalihydrat ($CHO_2K + KOH = CO_3K_2 + 2H$) oder von Wasserstoffpalladium gewonnen.

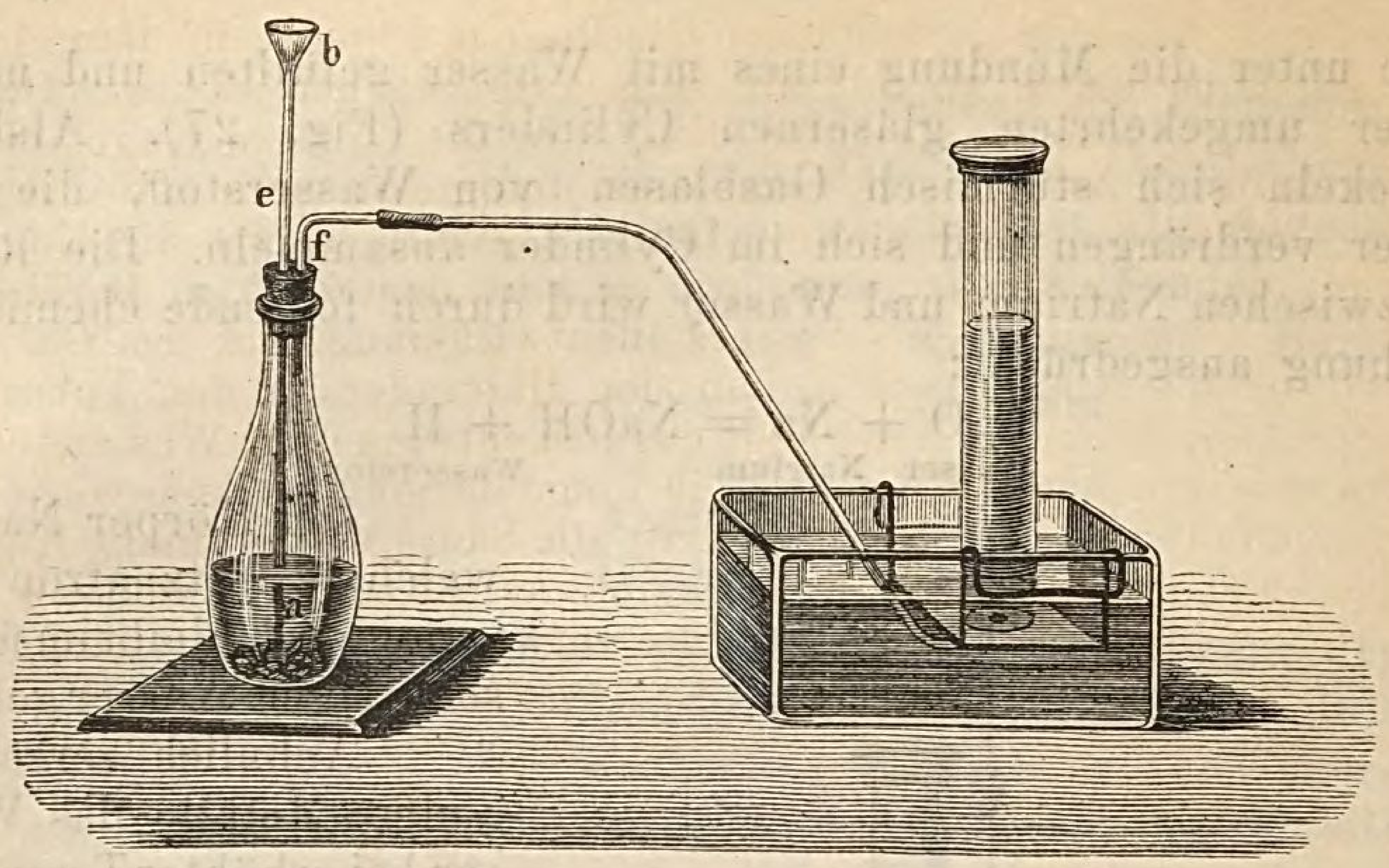


Fig. 28.

Das Reinigen und Trocknen der Gase. Um die Gase von den Stoffen, die bei ihrer Entwickelung möglicherweise mitgerissen werden, zu reinigen, leitet man sie durch verschiedenartig construirte Waschflaschen, die mit Wasser oder solchen Flüssigkeiten gefüllt sind, welche die Beimengungen absorbiren. Für gewöhnlich werden die sogenannten Woulff'schen dreihalsigen Waschflaschen angewandt (vgl. Fig. 36 und 42, Seite 50); die in den mittleren Tubulus eingesetzte offene Glasröhre heisst Sicherheitsröhre und dient zur Ausgleichung des inneren Druckes mit dem äusseren atmosphärischen.

Die sich aus einer wässerigen Flüssigkeit entwickelnden Gase sind stets feucht und enthalten Wasserdampf. Um dieselben in trockenem Zustande zu erhalten, leitet man sie durch Gefässe oder Röhren, die mit hygroskopischen Körpern gefüllt sind (s. Fig. 34); als solche dienen Chlorcalcium, Aetzkalk, Schwefelsäure etc.

Apparate zum Entwickeln und Aufsammeln der Gase. In dem Figur 28 abgebildeten Apparate geht die Wasserstoffentwickelung ununterbrochen vor sich, so lange noch Zink und Schwefelsäure vorhanden sind. Um stets nach Belieben über die Gasentwickelung verfügen zu können, bedient man sich verschiedener Apparate, unter denen einer der gebräuchlichsten der Kipp'sche Apparat ist. Derselbe besteht (Fig. 29)

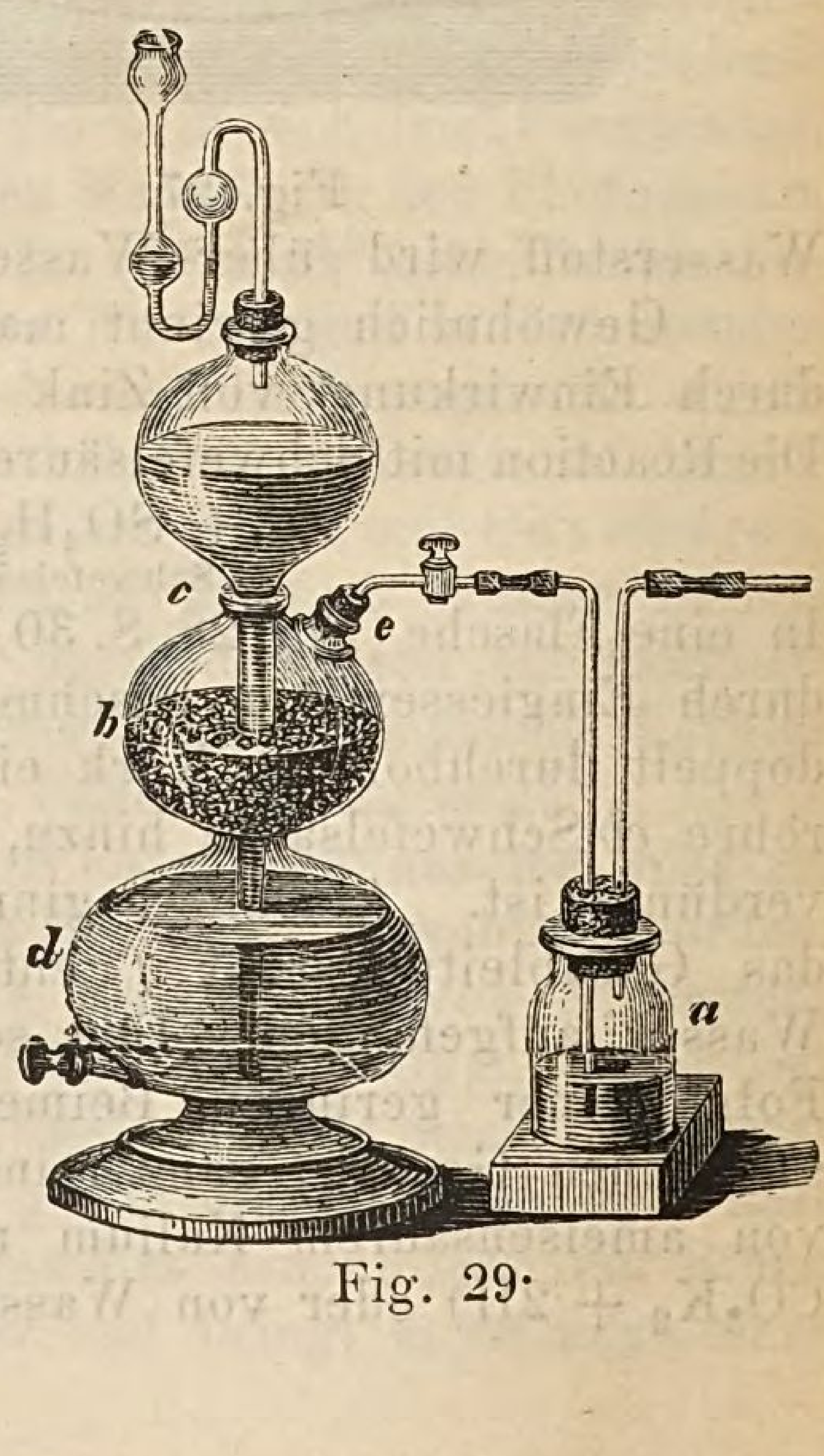


Fig. 29.

aus zwei mit einander verbundenen Glaskugeln d und b, in deren obere Oeffnung c eine dritte Kugel mit lang ausgezogener Röhre luftdicht eingesetzt ist, welche als Trichter dient. In die mittlere Kugel bringt man durch den Tubulus e gekörntes Zink und giesst dann in den Kugeltrichter verdünnte Schwefelsäure. Letztere erfüllt zuerst die Kugel d und steigt dann in die Kugel b, wo sie mit dem Zink in Berührung kommt; alsbald beginnt die Wasserstoffentwickelung und das Gas entweicht durch e. Schliesst man nun den Hahn der in den Tubulus e eingesetzten Glasröhre, so verdrängt das sich entwickelnde Wasserstoffgas die Schwefelsäure aus der Kugel b, in Folge dessen die Gasentwickelung aufhört. Oeffnet man den Hahn, so tritt die Säure wieder in die Kugel *b* zum Zink, und die Gasentwicklung beginnt auf's Neue. Das Gefäss *a* enthält Wasser und dient zum Waschen des entweichenden Wasserstoffgases.

Der etwas complicirte Kipp'sche Apparat wird vortheilhaft durch folgende einfache Vorrichtung ersetzt (Fig. 30). Man nimmt zwei an

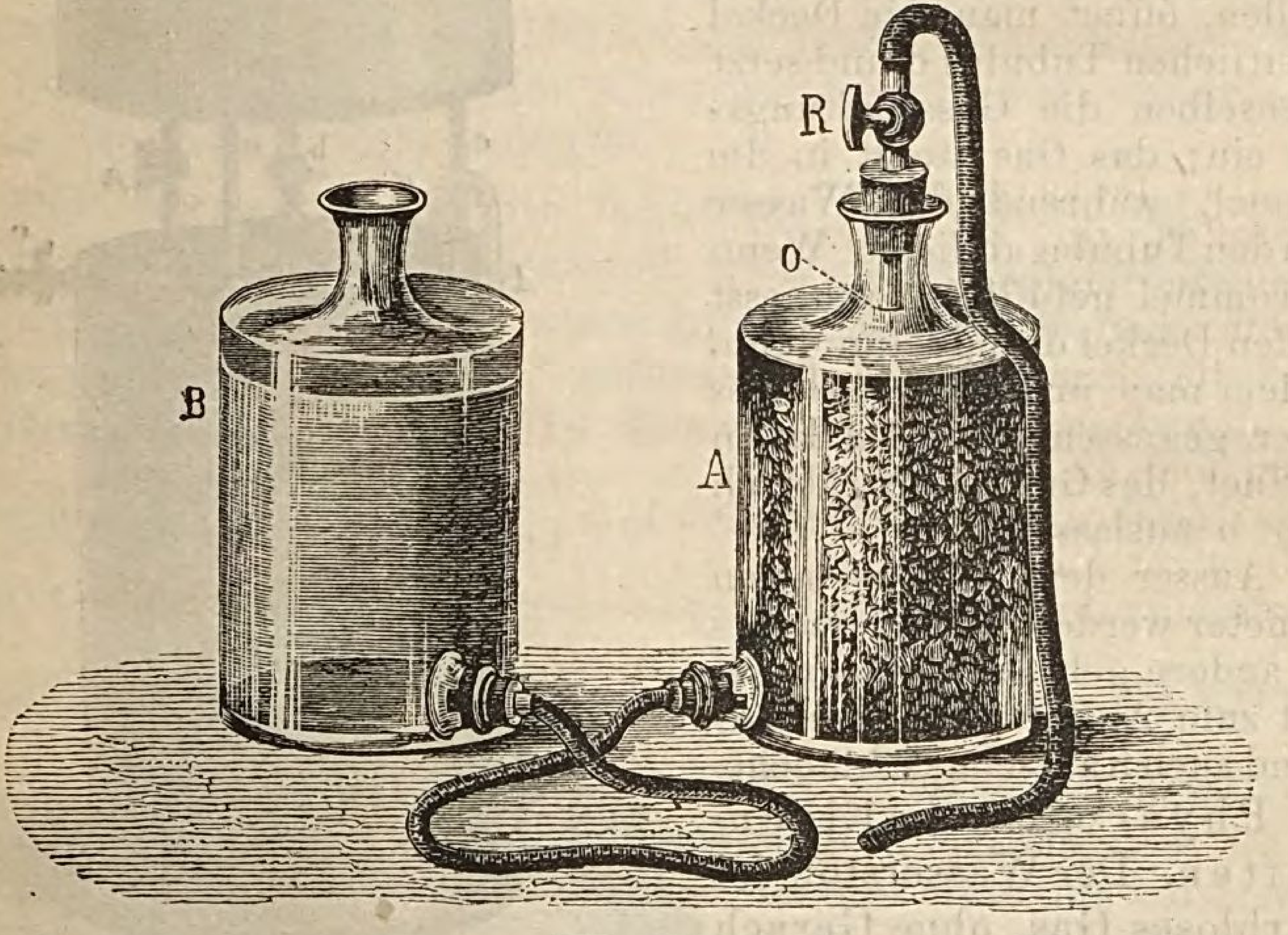


Fig. 30.

ihrem Boden mit Oeffnungen versehene Flaschen; in die Oeffnungen fügt man vermittelst Korken zwei Glasröhren, die man durch einen Kautschukschlauch verbindet. Die eine Flasche A wird nun mit gekörntem Zink, die andere B mit verdünnter Schwefelsäure gefüllt; erstere Flasche ist durch den Hahn R geschlossen. Oeffnet man diesen Hahn, so dringt die Schwefelsäure aus B nach A zum Zink, und die Gasentwickelung beginnt. Schliesst man den Hahn, so verdrängt der sich entwickelnde Wasserstoff die Schwefelsäure aus A nach B, wodurch die Entwickelung aufhört. Durch Heben und Senken der Flaschen lässt sich die Regulirung beschleunigen.

Zum Aufsammeln und Aufbewahren der Gase dienen Gasometer verschiedenartiger Construction. In Figur 31 ist der gewöhnlich in den Laboratorien gebräuchliche Gasometer (von Pepys) abgebildet. Der-

selbe ist aus Kupfer- oder Zinkblech verfertigt und besteht aus zwei cylinderförmigen Gefässen, einem untern geschlossenen und einem obern offenen, die durch die beiden Röhren a und b mit einander communiciren (die zwei Röhren c und c' dienen nur als Stützen). Um in diesem Apparate Gas aufzusammeln, muss derselbe zuerst mit Wasser gefüllt werden. Dazu giesst man Wasser in das obere Gefäss und öffnet die Hähne a und e; das Wasser fliesst dann durch die bis nahe an den Boden reichende Röhre a in die untere Trommel, während die Luft durch den Hahn e entweicht. Das seitliche gläserne Wasserstandsrohr f gestattet die Beobachtung des Wasserstandes. Wenn die untere Trommel mit Wasser gefüllt ist, schliesst man die Hähne e und a (der letzte Rest von Luft kann durch Oeffnen des Hahnes b entfernt werden). Um nun den Gasometer mit Gas zu füllen, öffnet man den Deckel des seitlichen Tubulus d und setzt in denselben die Gasableitungsröhre ein; das Gas steigt in die Trommel, während das Wasser durch den Tubulus abfliesst. Wenn die Trommel gefüllt ist, schliesst man den Deckel d und kann dann, nachdem man in das obere Gefäss Wasser gegossen und den Hahn a geöffnet, das Gas beliebig durch e oder b auslassen.

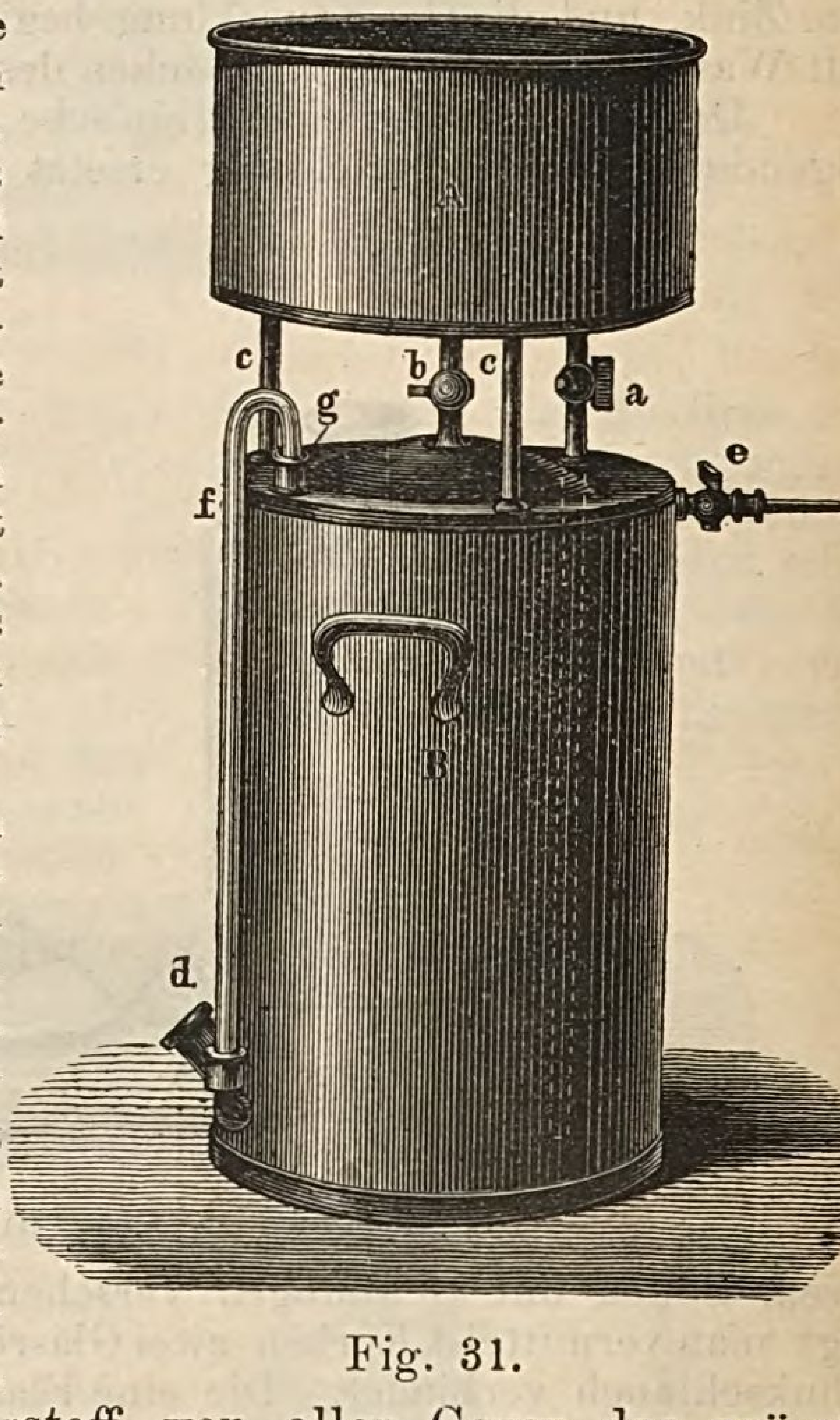


Fig. 31.

Ausser dem beschriebenen Gasometer werden noch verschiedene andere gebraucht; sehr geeignet zum Aufbewahren von Gasen sind auch Kautschukschläuche.

Physikalische Eigenschaften. Der Wasserstoff ist ein farbloses Gas, ohne Geruch und Geschmack. Seiner in chemischer Beziehung metallinischen Natur entsprechend (s. Seite 36), besitzt der Wasserstoff von allen Gasen das grösste Leitungsvermögen für Wärme und Electricität. Es wird das leicht durch folgenden Versuch erwiesen. Man leitet durch eine dünne Platinspirale den electrischen Strom; befindet sich die Spirale in Luft oder einem anderen Gase, so wird sie leicht zum Glühen erhitzt, während in einer Atmosphäre von Wasserstoff, in Folge seines grossen Leitungsvermögens, das Leuchten der Spirale nicht eintritt oder sogleich aufhört.

Von allen Gasen ist der Wasserstoff am schwierigsten zu

verflüssigen, da er die niedrigste kritische Temperatur (gegen — 180°) besitzt, mithin die stärkste Abkühlung verlangt (s. S. 38). Durch Comprimiren von Wasserstoffgas bei — 150° bis zum Druck von 650 Atmosphären, erhielt Pictet, beim Oeffnen des Hahnes seines Compressionsapparates (s. S. 38), den Wasserstoff in Form eines stahlblauen Flüssigkeitsstrahles, der rasch verdunstete. Bei neueren Versuchen konnte dagegen der Wasserstoff nur zu einem grauen Nebel verdichtet werden (Cailletet und Wroblewsky); letzterer comprimirte den Wasserstoff auf 190 Atmosphären, kühlte ihn durch im Vacuum siedenden Stickstoff (S. 39) und liess ihn dann sich plötzlich entspannen.

Gleich allen schwer verdichtbaren Gasen ist der Wasserstoff in Wasser nur wenig löslich; 100 Volume Wasser lösen bei 0°—20° C. 1,93 Volume Wasserstoff, der Absorptionscoefficient von Wasserstoff in Wasser ist daher 0,0193.

Der Wasserstoff ist das leichteste aller Gase. Ein Cubikdecimeter (= 1 Liter) Wasserstoff wiegt nach den Bestimmungen von Regnault bei 0° und einem Atmosphärendruck von 760 mm (in Paris) 0,089567 Gramm, während 1 Liter reiner Luft unter denselben Umständen 1,29318 Gramm wiegt. Der Wasserstoff ist daher 14,43 $\left(=\frac{1,29318}{0,08956}\right)$ mal leichter als Luft. Sein specifisches Gewicht oder richtiger seine Gasdichte, auf Luft als Einheit bezogen, beträgt mithin $\frac{1}{14,43} = 0,06928$. Da aber die Luft nach neueren Untersuchungen keine constante Zusammensetzung und daher auch kein constantes Volumgewicht besitzt (siehe Luft), so ist es rationeller ein anderes Gas als Einheit der Gasdichte anzunehmen, — und zwar wählt man den Wasserstoff, weil er die kleinste Gasdichte besitzt und auch aus chemischen Gründen hierzu besonders geeignet ist. Bezeichnet man die auf Luft als Einheit bezogene Gasdichte mit D, die auf Wasserstoff als Einheit bezogene mit A, so ist (unter der Annahme, dass die Luft 14,43 mal schwerer ist als Wasserstoff)

$$A = D \,.\, 14,43 \text{ und } D = \frac{A}{14,43}.$$

Dass der Wasserstoff leichter als Luft ist, erkennt man leicht dadurch, dass ein damit gefüllter leichter Ballon von Collodium oder Kautschuk in der Luft emporsteigt; dasselbe nimmt man an mit Wasserstoff gefüllten Seifenblasen wahr. In Folge seiner Leichtigkeit lässt sich der Wasserstoff in umgekehrten Ge-

fässen (mit der Mündung nach unten) durch Verdrängung der Luft aufsammeln, und ebenfalls aus einem Cylinder in einen anderen, höher gelegenen übergiessen, wie das in Figur 32 zur Anschauung gebracht ist; wegen seiner Leichtigkeit steigt der Wasserstoff aus dem schräg gestellten Cylinder in den aufrechten mit Luft gefüllten, indem er aus ihm die Luft verdrängt. Eine derartige räumliche Sonderung der Gase in Folge ihrer verschiedenen specifischen Gewichte ist aber nur eine zeitweise, da sie durch Diffusion sich bald mit einander mengen.

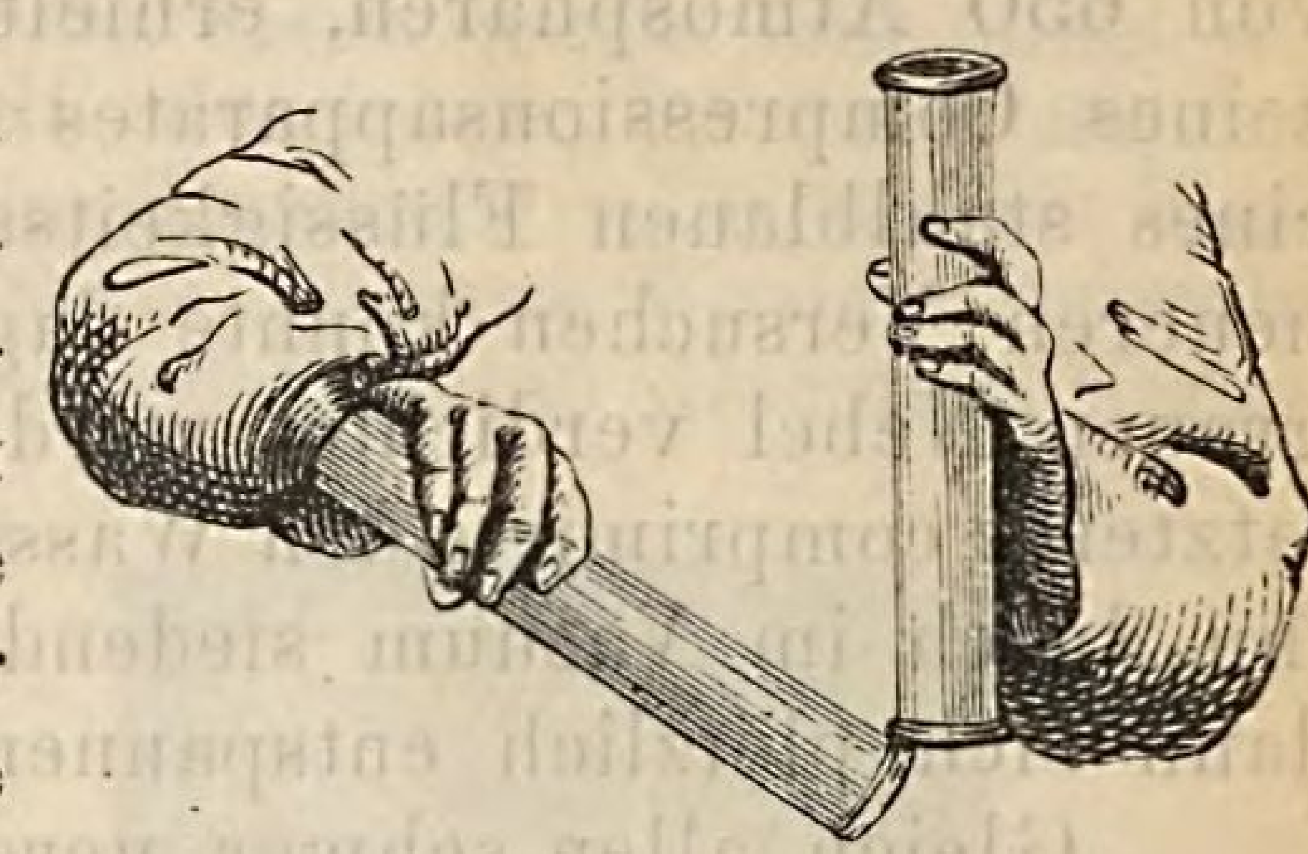


Fig. 32.

Wegen seiner Leichtigkeit und Beweglichkeit, welche die kinetische Gastheorie auf die grosse Geschwindigkeit der Gastheilchen zurückführt, dringt der Wasserstoff leichter als andere Gase durch Fugen und poröse Körper und diffundirt leicht durch animalische und vegetabilische Häute, wie auch durch Kautschuk. Näheres über die Diffusion der Gase siehe bei Luft. Auch einige Metalle (wie Eisen, Platin, Palladium) gestatten im glühenden Zustande dem Wasserstoff freien Durchgang, während sie für andere Gase undurchdringlich sind; es beruht dies theilweise auch auf einer chemischen Anziehung dieser Metalle zum Wasserstoff (s. S. 36).

Chemische Eigenschaften. Der Wasserstoff besitzt die Fähigkeit in Berührung mit einer Flamme an der Luft zu brennen, wobei er sich mit dem Sauerstoff der Luft verbindet und Wasser bildet; daher auch sein Name Hydrogenium (von ὕδωρ, Wasser, und γεννάω, ich erzeuge). Seine Flamme ist schwach bläulich und sehr lichtschwach, besitzt aber eine sehr hohe Temperatur. Ein Gemenge von Wasserstoff und Luft verbrennt angezündet mit heftiger Explosion; man muss daher, ehe man Wasserstoff, welcher sich aus einem mit Luft gefüllten Gefässe entwickelt, anzündet, erst einige Zeit verstreichen lassen, bis alle Luft aus dem Gefässe verdrängt ist; — im entgegengesetzten Falle würde das Gefäss durch die Explosion zertrümmert werden.

Da der Wasserstoff selbst brennbar ist, so kann er die Verbrennung an der Luft brennbarer Körper nicht unterhalten. Führt man eine brennende Kerze in einen mit Wasserstoff gefüllten umgekehrten Cylinder (Fig. 33), so entzündet sich der Wasserstoff an der Mündung des Cylinders, die Kerze aber verlischt im Wasserstoffgase.

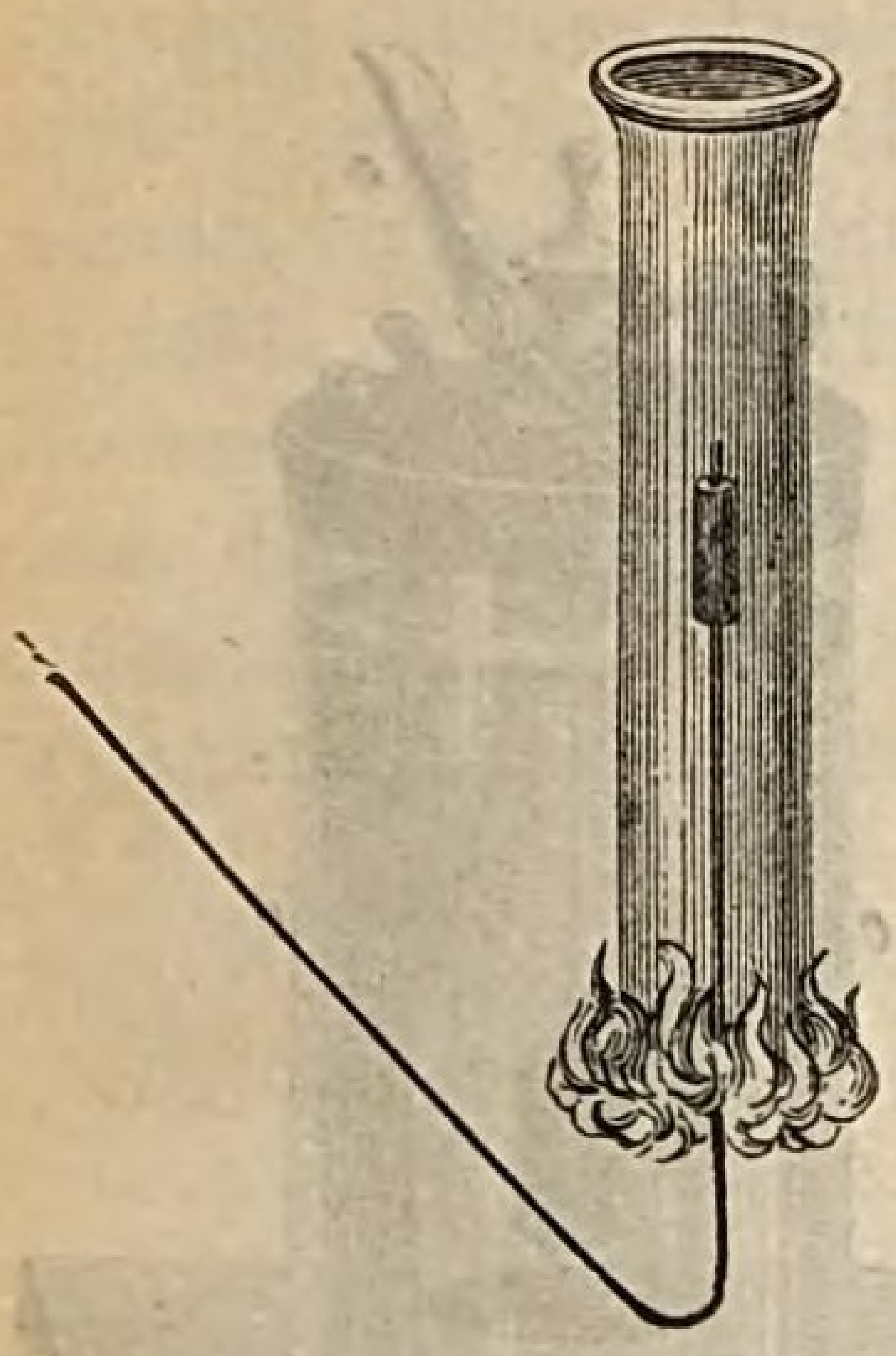


Fig. 33.

Als Produkt der Verbrennung von Wasserstoff in Luft tritt Wasser auf, eine chemische Verbindung von Wasserstoff mit Sauerstoff. Um die Bildung von Wasser beim Brennen des Wasserstoffs anschaulich zu machen, lässt man eine Wasserstoffflamme unter einer kalten Glasglocke brennen (F. 34); alsbald beschlagen die Wände der Glocke mit Feuchtigkeit, welche in Wassertropfen herabrinnt. Um eine Täuschung zu vermeiden, wird das aus der Gasentwickelungsflasche entweichende feuchte Wasserstoffgas zuvor getrocknet, indem man es durch Schwefelsäure oder eine mit Calciumchlorid gefüllte Röhre leitet (v. Seite 30).

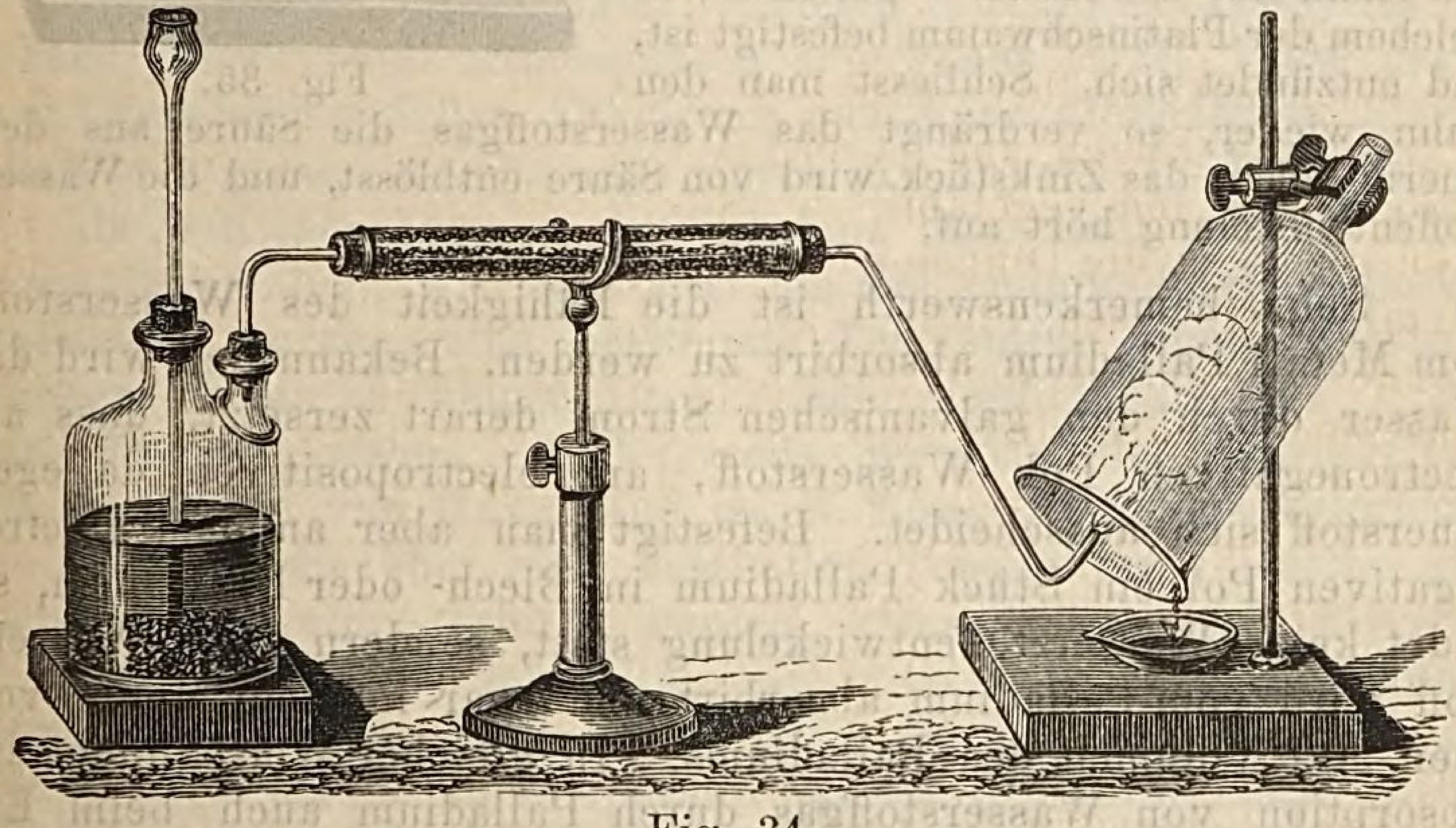


Fig. 34.

Die Vereinigung von Wasserstoff mit Sauerstoff zu Wasser findet erst bei höherer Temperatur statt: in der Rothglühhitze, beim Contact mit einer Flamme oder beim Durchleiten eines electrischen Funkens durch das Gemenge beider Gase. Es lässt sich aber auch die Vereinigung bei gewöhnlicher Temperatur mittelst Platinschwamm erzielen; letzterer besteht aus fein vertheiltem metallischen Platin und wird durch Glühen von Platinsalmiak (siehe Platin) erhalten. Richtet man einen Wasserstoffstrom auf ein Stückchen frisch geglühten Platinschwammes, so entzündet sich der Wasserstoff. Es beruht dies auf der Fähigkeit des Platins Wasserstoff und Sauerstoff der Luft auf seiner Oberfläche zu verdichten, wodurch die Reactionsfähigkeit der Gase erhöht wird.

Auf diesem Verhalten beruht die Wirkung der **Zündmaschine** von **Doebereiner** (Fig. 35). Dieselbe besteht wesentlich aus einem constanten Wasserstoff-Entwickelungs-Apparat. Der äussere gläserne Cylinder c ist mit verdünnter Schwefelsäure gefüllt. In denselben taucht das birnförmige Gefäss b, welches unten offen und oben mit einem Hahne e versehen ist, durch welchen es mit der Luft communicirt; in ihm hängt an einem Drahte ein Stück Zink. Oeffnet man den Hahn, so dringt die Schwefelsäure aus dem äusseren Cylinder c in den inneren b und kommt mit dem Zink in Berührung, — worauf die Wasserstoffentwickelung beginnt. Der Wasserstoffstrom wird durch den Hahn auf den Halter f gerichtet, in welchem der Platinschwamm befestigt ist, und entzündet sich. Schliesst man den Hahn wieder, so verdrängt das Wasserstoffgas die Säure aus dem innern Gefäss, das Zinkstück wird von Säure entblösst, und die Wasserstoffentwickelung hört auf.

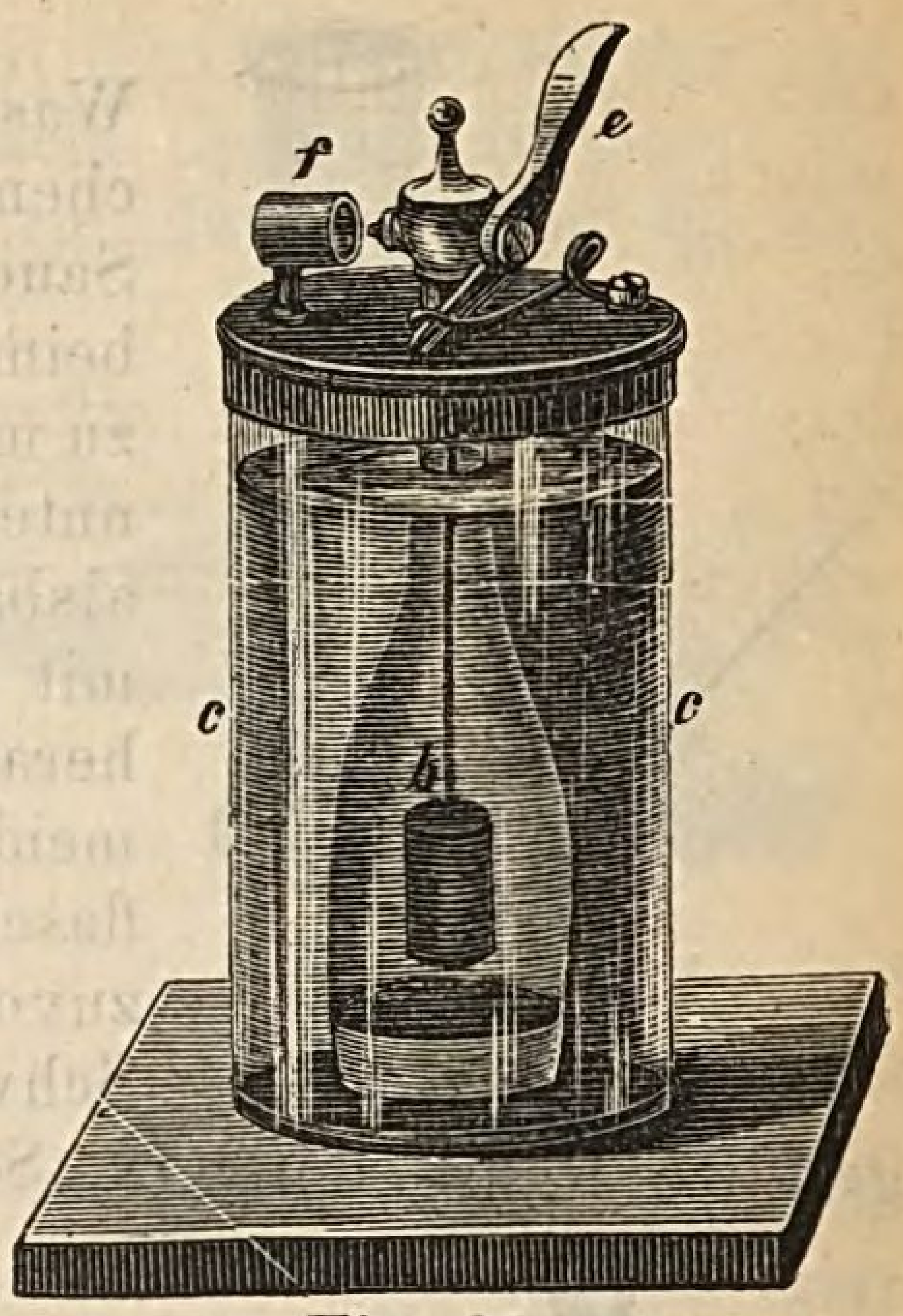


Fig 35.

Sehr bemerkenswerth ist die Fähigkeit des Wasserstoffs vom Metall Palladium absorbirt zu werden. Bekanntlich wird das Wasser durch den galvanischen Strom derart zersetzt, dass am electronegativen Pol Wasserstoff, am electropositiven dagegen Sauerstoff sich ausscheidet. Befestigt man aber an dem electronegativen Pol ein Stück Palladium in Blech- oder Drahtform, so findet keine Wasserstoffentwickelung statt, sondern aller Wasserstoff wird vom Palladium absorbirt und zwar in einer Menge von über 900 Volumen des Palladiums. In gleicher Weise findet die Absorption von Wasserstoffgas durch Palladium auch beim Erhitzen auf 100^0 statt. Hierbei dehnt sich das Palladium aus und wird leichter, behält aber sein metallisches Aussehen; auch seine Zähigkeit und seine Leitungsfähigkeit für Wärme und Electricität sind wenig verändert. Die erhaltene Verbindung von Palladium mit Wasserstoff (Pd_2H) verhält sich daher wie eine Legirung zweier Metalle; aus dem specifischen Gewicht der Verbindung lässt sich (nach Graham) berechnen, dass der in derselben condensirte Wasserstoff das specifische Gewicht von ungefähr 0,62 (Wasser = 1) besitzt, also etwas schwerer ist als das Metall Lithium. Auch die Metalle Kalium und Natrium absorbiren beim Erhitzen auf 200—400^0 Wasserstoff und bilden Legirungen (Na_2H und K_2H), in denen die Dichte des Wasserstoffs ebenfalls 0,62

beträgt. Diese Thatsachen weisen darauf hin, dass der Wasserstoff einen metallischen Charakter besitzt, was sich auch aus seinem grossen Leitungsvermögen für Wärme und Electricität ergiebt. Nach Pictet besitzt der flüssige Wasserstoff ein metallisches Aussehen (s. S. 33). Wir werden in der Folge finden, dass der Wasserstoff seinem ganzen chemischen Verhalten nach einen metallischen Charakter zeigt, und dass er als ein bei gewöhnlicher Temperatur gasförmiges Metall aufzufassen ist.

Verdichtung der Gase.

Kritischer Zustand.

Der Wasserstoff und einige andere Gase (Sauerstoff, Stickstoff, Kohlenoxyd, Grubengas, Stickoxyd) galten bis vor Kurzem als nicht verdichtbare — permanente Gase, da es nicht gelungen war, dieselben zu verflüssigen, obgleich Natterer (1852) hierzu Drucke bis zu 3600 Atmosphären angewandt hatte. Diese negativen Ergebnisse finden Erklärung aus einer allgemeinen Eigenschaft der Gase, welche erst durch Andrews (1871) erkannt und als *kritischer Zustand* der Substanz bezeichnet wurde. Allen Gasen ist nämlich, wie das zuerst am Kohlendioxyd (siehe dieses) beobachtet worden, eine bestimmte Temperatur eigen, oberhalb welcher sie durch keinen Druck mehr verdichtbar sind — die *kritische Temperatur*. Andererseits werden alle Flüssigkeiten, wie das schon von Caignard de la Tour (1822) nachgewiesen wurde, wenn sie über eine bestimmte Temperatur (dieselbe kritische Temperatur) erhitzt werden, selbst unter dem stärksten Druck (in zugeschmolzenen Röhren), in Gase verwandelt (absolute Siedetemperatur von Mendelejeff). Der Druck, welchen das Gas bei der kritischen Temperatur ausübt (durch welchen es bei einer Erniedrigung der Temperatur sogleich condensirt wird) heisst der *kritische Druck*; das Volum, welches die Substanz hierbei erfüllt, ist das *kritische Volum*.

Eine Verdeutlichung des Bestehens des kritischen Zustandes ergiebt sich aus der Betrachtung, dass bei der kritischen Temperatur und dem kritischen Druck das Volum des Gases (oder gesättigten Dampfes) gleich ist dem Volum der gleichen Gewichtsmenge Flüssigkeit, ein Unterschied zwischen gasförmigem und flüssigem Zustande also nicht mehr besteht.

Zur Verflüssigung der Gase muss mithin, ausser einem Druck, noch eine gewisse Temperatur angewandt werden, welche niedriger sein muss als die kritische. Hierdurch ist es Cailletet und

Pictet (1879) gelungen, fast alle sog. permanenten Gase zu verdichten. Pictet verfuhr in ähnlicher Weise wie Faraday, welcher verschiedene Gase in geschlossenen Röhren verdichtet hat (siehe Verdichtung des Chlors, Seite 41). Er entwickelte die Gase in einer starken eisernen Retorte durch Erhitzen (Sauerstoff aus Kaliumchlorat, Wasserstoff aus Natriumformiat) und liess sie sich unter ihrem eigenen Druck in einem mit der Retorte verbundenen Kupferrohr comprimiren. Letzteres war mit fester Kohlensäure umgeben, deren Temperatur beim Verdampfen unter der Luftpumpe sich bis auf —140⁰ erniedrigte. Beim Oeffnen des Hahnes des Kupferrohrs entwich das verflüssigte Gas in Form eines flüssigen Strahles, der sich durch Verdunstung rasch auflöst. Cailletet comprimirte die Gase in einer capillaren, mit einem Reservoir versehenen Glasröhre mittelst einer Druckpumpe. Die Abkühlung des stark comprimirten Gases bewirkte er dann in der Weise, dass er durch Oeffnen eines Hahnes das Gas sich rasch entspannen liess; indem das Gas sich ausdehnt und durch Ueberwindung des äusseren Druckes Arbeit leistet, verschwindet eine beträchtliche Wärmemenge, welche dem Gase entnommen wird. Hierdurch verflüssigt sich ein Theil des Gases in Form eines dichten Nebels oder in kleinen Tröpfchen.

Geeigneter bewirkt man die Verflüssigung des in einer Glasröhre comprimirten Gases durch äussere Abkühlung, indem man feste Kohlensäure oder flüssiges Aethylen unter der Luftpumpe verdunstet; letzteres erniedrigt seine Temperatur bei einem Druck von 10 mm auf —150⁰. Hiedurch ist es Wroblewsky und Olczewsky, ferner auch J. Dewar (1883) gelungen, Sauerstoff, Kohlenoxyd und Stickstoff dauernd im flüssigen Zustande (als statische Flüssigkeiten) zu erhalten. Noch tiefere Temperaturen, welche zur Verflüssigung des Wasserstoffgases nöthig sind, erreicht man durch Verdunsten von flüssigem Sauerstoff oder Stickstoff; ersterer siedet unter 9 mm Druck bei —211,4⁰, letzterer unter 4 mm Druck bei —225⁰. Noch tiefere Temperaturen sind nur durch Verdunstung von flüssigem Wasserstoff erreichbar.

In nachstehender Tabelle sind die kritischen Temperaturen (T) und die kritischen Drucke in Atmosphären (P) der schwer condensirbaren Gase angeführt:

	T	P
Kohlendioxyd CO_2	+ 31⁰	73,6 Atm.
Aethylen C_2H_4	+ 9,2⁰	58 "
Stickoxyd NO	—93⁰	71 "
Grubengas CH_4	—82⁰	55 "

	T	P	
Sauerstoff O_2	-118^0	50	Atm.
Kohlenoxyd CO	-141^0	35	„
Stickstoff N_2	-146^0	33	„
Wasserstoff H_2	-180^0 (circa)	99	„ (berechnet).

Man misst die niedrigsten Temperaturen mittelst des Wasserstoffthermometers oder eines thermoelectrischen Elementes aus Kupfer und Neusilber.

Ausser durch directe experimentelle Bestimmung, lassen sich kritische Temperatur, Druck und Volum auch aus den Abweichungen der Gase von den Gesetzen von Boyle und von Gay-Lussac ableiten, gemäss der wichtigen Zustandsgleichung von van der Waals

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v-b) = (1+a)(1+b)(1+at),$$

deren Sinn und Bedeutung sich anzueignen allen jungen Chemikern angelegentlich empfohlen sei. Aus dieser Formel ergeben sich für das kritische Volum (V), den kritischen Druck (P) und die kritische Temperatur die Werthe

$$V = 3b \quad P = \frac{a}{27b^2} \quad 1 + \alpha T = \frac{8}{27} \cdot \frac{b}{a} \text{ (annähernd)}$$

in welchen a und b die Constanten der van der Waalschen Gleichung bedeuten.

Gruppe der Halogene.

Zu der Gruppe der halogenen Elemente gehören: Chlor, Brom, Jod und Fluor, welches letztere im freien Zustande nur wenig bekannt ist. Dieselben besitzen ein vollkommen ähnliches chemisches Verhalten. Sie heissen Halogene oder Salzbilder, weil sie bei directer Vereinigung mit den Metallen salzartige Verbindungen geben.

1. Chlor.

Cl = 35,37 $\quad Cl_2$ = 70,7.

Im freien Zustande kommt das Chlor in der Natur nicht vor, da es mit starken Affinitäten zu den meisten anderen Körpern begabt ist. Seine wichtigste Verbindung ist das Kochsalz oder Steinsalz, welches aus Chlor und Natrium besteht. Das Chlor wurde im Jahre 1774 vom schwedischen Chemiker Scheele entdeckt, aber erst Gay-Lussac und Thénard in Frankreich (1809)

und Davy in England (1810) wiesen nach, dass es keine Verbindung, sondern ein chemisches Element darstellt.

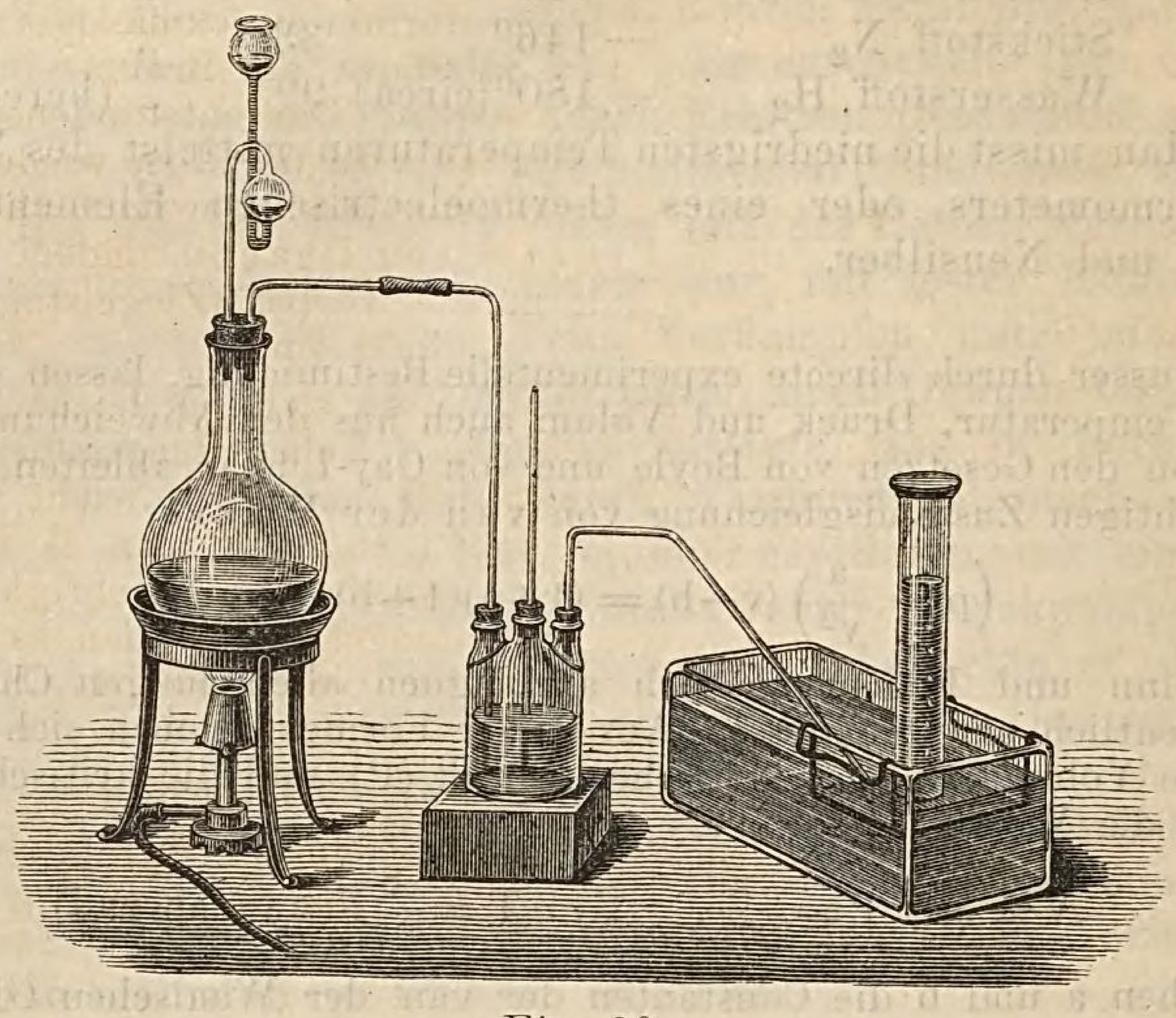


Fig. 36.

Darstellung. Zur Gewinnung des freien Chlors erwärmt man ein Gemenge von Braunstein (Manganhyperoxyd) und wässriger Salzsäure in einem Kolben (Fig. 36), welcher mit einer sogenannten Welter'schen Sicherheitsröhre versehen ist, die zur Ausgleichung des Gasdruckes dient. Das entweichende gasförmige Chlor wird in einer Woulff'schen Flasche, welche Wasser enthält, gewaschen, um es von mitgerissener Salzsäure zu befreien, und dann über Wasser aufgefangen. Die Reaction zwischen Manganhyperoxyd (MnO_2) und Salzsäure (HCl) erfolgt nach der chemischen Gleichung:

$$MnO_2 + 4HCl = MnCl_2 + 2H_2O + Cl_2;$$

das gebildete Manganchlorür ($MnCl_2$) bleibt im Wasser gelöst.

Die Entwickelung des Chlors geht gleichmässiger vor sich, wenn man eine Mischung von Braunstein (5 Theile), Kochsalz (4 Theile) und Schwefelsäure (12 Th. mit 6 Th. Wasser verdünnt) anwendet:

$$MnO_2 + \underset{\text{Kochsalz}}{2NaCl} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{2SO_4H_2} = \underset{\text{Mangansulfat}}{SO_4Mn} + \underset{\text{Natriumsulfat}}{SO_4Na_2} + 2Cl + 2H_2O.$$

Man kann bei dieser Reaction zwei Phasen unterscheiden. Zunächst wird das Kochsalz (Chlornatrium) durch die Schwefelsäure zersetzt, wobei Natriumsulfat und Salzsäure entstehen:

$$2NaCl + SO_4H_2 = SO_4Na_2 + 2HCl.$$

Die entstandene Salzsäure wirkt dann, nebst einer neuen Menge Schwefelsäure, auf das Manganhyperoxyd MnO_2 ein:

$$MnO_2 + SO_4H_2 + 2HCl = SO_4Mn + 2H_2O + Cl_2.$$

Diese zweite Methode ist für das Laboratorium zweckmässiger; die erste Methode dagegen (Einwirkung von Salzsäure auf Braunstein) wird in der Technik als die billigere vorgezogen. Das entstandene Manganchlorür ($MnCl_2$) wird nach dem Process von Weldon wieder in Manganhyperoxyd (siehe dieses) übergeführt. Man gewinnt auch in der Technik Chlorgas, nach dem Process von Deacon, indem man HCl mit Luft gemengt über glühende poröse Körper (Ziegelsteine) leitet, die mit Metallsalzen (Kupfervitriol) getränkt sind.

Da das Chlorgas sich in kaltem Wasser ziemlich leicht löst, muss man es über warmem Wasser auffangen. Ueber Quecksilber kann es nicht aufgefangen werden, da es sich mit demselben leicht verbindet. Will man ganz trockenes Chlorgas haben, so leitet man es durch eine Woulff'sche Flasche mit Schwefelsäure, welche alle Feuchtigkeit absorbirt. Um solches trockenes Chlor aufzufangen, kann man es direkt in ein aufrecht stehendes leeres Gefäss leiten (vergl. Fig. 44, S. 55); das schwerere Chlorgas verdrängt dann die leichtere Luft.

Physikalische Eigenschaften. Das Chlor ist ein gelbgrünes Gas (daher sein Name, von χλωρός) von durchdringendem, erstickendem Geruch. Seine Gasdichte auf Wasserstoff = 1 bezogen beträgt 35,37, auf Luft = 1 bezogen ist sie daher $\frac{35,37}{14,43} = 2,45$. Es verdichtet sich bei 15^0 C. unter dem Druck von 4 Atmosphären (bei — 40^0 C. schon unter gewöhnlichem Druck) zu einer gelben Flüssigkeit, die bei — $33,5^0$ siedet. Die Verdichtung des Chlors lässt sich leicht auf folgende Weise bewirken — wie das zuerst von Faraday ausgeführt worden. In den zugeschmolzenen Schenkel einer knieförmig gebogenen Glasröhre (Fig. 37) bringt man Krystalle von Chlorhydrat ($Cl_2 + 10H_2O$, siehe unten) und schmilzt dann auch den andern Schenkel zu. Den gefüllten Schenkel bringt man in ein Wasserbad, den andern kühlt man in Schnee. Erhitzt man nun das Wasserbad etwas über 30^0, so zersetzt sich das Chlorhydrat in Wasser und Chlor, welches sich im andern Schenkel zu einer Flüssigkeit verdichtet. Kühlt man den vorerst erwärmten Schenkel in einer Kältemischung, so destillirt das flüssige Chlor zurück und wird wieder vom Wasser absorbirt. An

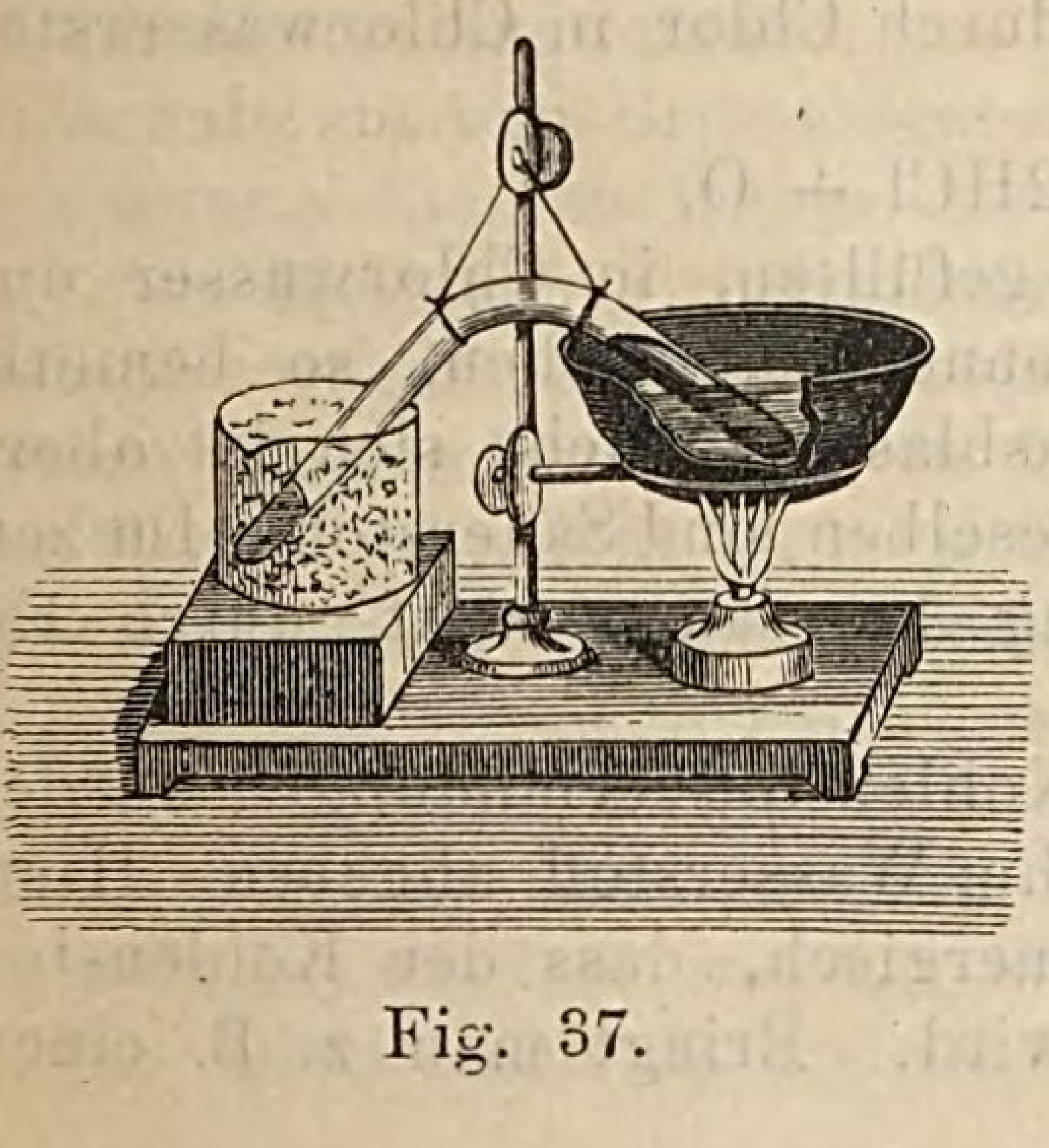


Fig. 37.

Stelle des Chlorhydrats kann man auch mit Chlorgas gesättigte Holzkohle anwenden; letztere absorbirt gegen 200 Volume Chlor, die sie beim Erwärmen wieder ausscheidet.

Ein Volum Wasser absorbirt bei 20° C. 2 Volume Chlor, bei 8° 3 Volume. Die wässerige Chlorlösung heisst Chlorwasser *(Aqua chlori)*, besitzt fast alle chemischen Eigenschaften des freien Chlors und wird daher häufig im Laboratorium an Stelle des gasförmigen Chlors angewandt. Kühlt man in der Kälte gesättigtes Chlorwasser unter 0° ab, so scheiden sich gelbe, schuppenförmige Krystalle von Chlorhydrat aus, welche die Formel ($Cl_2 + 10H_2O$) haben; man betrachtet diesen Körper als eine Verbindung von Chlor mit Wasser. Bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt sich diese Verbindung wieder in Wasser und Chlor.

Chemische Eigenschaften. Das Chlor besitzt starke Affinitäten zu fast allen Elementen. Es verbindet sich direct mit den meisten Metallen schon bei gewöhnlicher Temperatur zu salzähnlichen Chlormetallen. Wirft man dünnes Blattkupfer (unächtes Blattgold), oder besser gepulvertes Antimon oder Arsen in ein mit trockenem Chlorgas gefülltes Gefäss, so verbrennen diese Körper mit hellem Licht; ein Stückchen Phosphor entzündet sich ebenfalls in einer Chloratmosphäre.

Ebenso energisch vereinigt sich Chlor mit Wasserstoff. Ein Gemenge gleicher Raumtheile beider Gase verbindet sich im directen Sonnenlicht unter heftiger Explosion *(Chlorknallgas)*. Im zerstreuten Tageslicht ist die Einwirkung nur eine allmähliche; im Dunkeln findet sie gar nicht statt. Die starke Affinität des Chlors zum Wasserstoff äussert sich ebenfalls an den Wasserstoffverbindungen; die meisten derselben werden durch Chlor derart zersetzt, dass es ihnen den Wasserstoff entzieht und damit Chlorwasserstoff bildet. So wird das Wasser durch Chlor in Chlorwasserstoff und Sauerstoff zersetzt:

$$H_2O + Cl_2 = 2HCl + O.$$

Lässt man einen mit Chlorwasser gefüllten, in Chlorwasser umgekehrten Cylinder im directen Sonnenlicht stehen, so bemerkt man bald die Entwickelung von Gasblasen, welche sich im obern Theil des Cylinders ansammeln; dieselben sind Sauerstoff. Im zerstreuten Licht findet die Zersetzung langsamer statt, durch Erwärmen wird sie beschleunigt.

Auch die wasserstoffhaltigen Kohlenstoffverbindungen werden durch Chlor verändert, indem sie ihm Wasserstoff abgeben. Hierbei ist die Reaction zuweilen so energisch, dass der Kohlenstoff im freien Zustande abgeschieden wird. Bringt man z. B. einen

mit frisch destillirtem Terpentinöl getränkten Streifen Fliesspapier in eine trockene Chloratmosphäre, so verkohlt das Papier sofort. Eine brennende Wachskerze fährt in Chlorgas mit russender Flamme (unter Kohlenstoffausscheidung) zu brennen fort.

Die organischen (kohlen- und wasserstoffhaltigen) Farbstoffe werden durch feuchtes Chlorgas entfärbt. So werden die dunkelblauen Lösungen von Indigo und Lackmus durch Chlorwasser fast farblos; gefärbte Blumen werden in feuchtem Chlorgas schnell gebleicht. Es beruht hierauf die Anwendung des Chlors zum Bleichen der Gewebe, wie auch zum Zerstören von Fäulnissstoffen und Miasmen — Chlordesinfectionen (vergl. auch Bleichkalk).

Die bleichenden Wirkungen des Chlors sind meistens durch die Anwesenheit von Wasser bedingt. Sie beruhen wahrscheinlich auf der oxydirenden Wirkung des Sauerstoffs, welcher durch das Chlor aus dem Wasser freigemacht wird (siehe oben). Dem freien Sauerstoff kommt diese Eigenschaft nicht zu, wohl aber dem sich bildenden, frei werdenden. Wir werden später sehen, dass auch mehrere andere Elemente im sogenannten Entstehungsmomente (*in statu nascendi*) energischer wirken als im freien; die Ursache davon wird im Späteren erläutert werden.

2. Brom.

$$Br = 79,76 \qquad Br_2 = 159,5.$$

Das Brom, ein völliges Analogon des Chlors wurde 1826 von Balard entdeckt. Als Bromnatrium findet es sich, zugleich mit Chlornatrium, jedoch in viel geringerer Menge, im Meerwasser (namentlich in dem des todten Meeres) und in vielen Soolquellen, wie in Kreuznach und in Hall. Bei der Verdunstung des Meer- und Soolwassers scheidet sich zuerst Chlornatrium (Kochsalz) aus; in der Mutterlauge finden sich unter andern leicht löslichen Salzen Bromnatrium und Brommagnesium. Als Hauptmaterial zur Bromgewinnung dienten früher die auf den Steinsalzlagern von Stassfurt bei Magdeburg aufgelagerten obern Schichten, welche unter anderen Salzen auch Bromsalze enthalten. Gegenwärtig werden grosse Mengen Brom auch in Amerika gewonnen. Die Darstellung des Broms geschieht ganz analog wie die des Chlors. Man übergiesst ein Gemenge von Bromnatrium und Manganhyperoxyd mit Schwefelsäure und erwärmt es:

$$MnO_2 + 2NaBr + 2SO_4H_2 = SO_4Mn + SO_4Na_2 + Br_2 + 2H_2O.$$

Die Operation kann in dem in Fig. 38 abgebildeten Apparate ausgeführt werden, welcher auch zu vielen andern Destillationen dient. Die Retorte A, welche die Mischung enthält, wird in einem

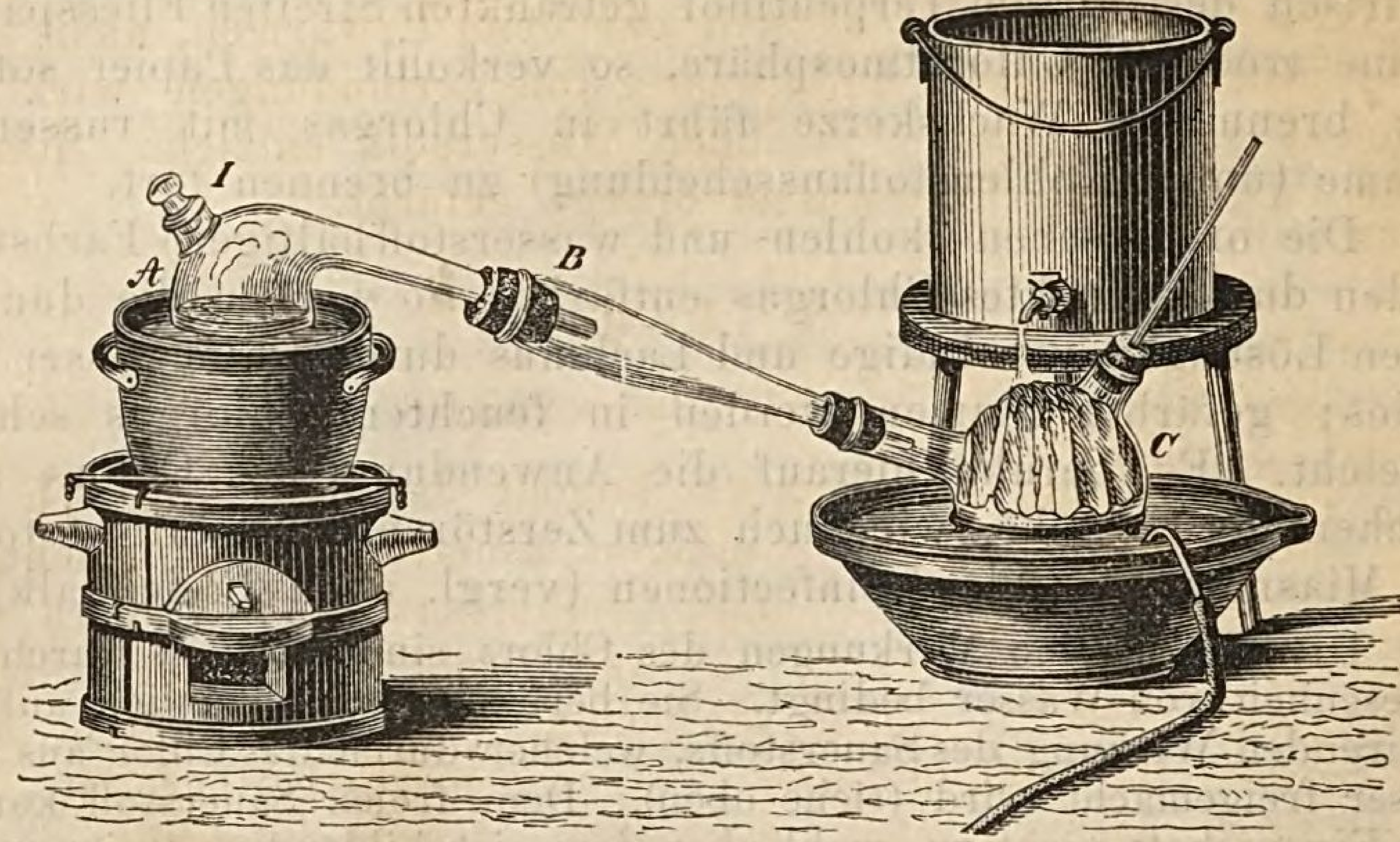


Fig. 38.

Wasserbade erhitzt; die mit dem Retortenhalse verbundene kegelförmige Röhre B, welche Vorstoss genannt wird, dient zum Vorkühlen der überdestillirenden Dämpfe, welche in der mit kaltem Wasser oder Eis gekühlten Vorlage C condensirt werden. Auch durch Einleiten von Chlor in die wässerige Lösung von Bromnatrium lässt sich freies Brom ausscheiden.

Das Brom bildet eine schwere, rothbraune Flüssigkeit von höchst durchdringendem, chlorähnlichem Geruch (daher der Name Brom, von *βρῶμος*, Gestank). Bei $-7^0,3$ erstarrt das Brom zu einer gelbgrünen, schuppigen Krystallmasse, die metallglänzend ist und dem Jod gleicht. Das flüssige Brom hat bei 0^0 das specifische Gewicht 3,18 (Wasser = 1); es ist sehr flüchtig, bildet schon bei mittlerer Temperatur dunkelbraune Dämpfe und siedet bei 63^0 C., indem es sich in einen gelbrothen Dampf verwandelt. Seine Gasdichte beträgt 79,7 (Wasserstoff=1), oder 5,53 (Luft=1).

In Wasser ist das Brom etwas löslicher als das Chlor. Kühlt man Bromwasser unter 4^0 C. ab, so krystallisirt das dem Chlorhydrate analoge Bromhydrat ($Br_2 + 10H_2O$) aus, welches sich bei mittlerer Temperatur zersetzt. In Alkohol und besonders in Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff ist das Brom leicht löslich.

In chemischer Beziehung ist das Brom dem Chlor sehr ähnlich und verbindet sich direct mit den meisten Metallen zu Brommetallen; es besitzt aber etwas schwächere Affinitäten als das Chlor und wird von letzterem aus seinen Metallverbindungen ausgeschieden:

$$KBr + Cl = KCl + Br.$$

Mit Wasserstoff vereinigt es sich nur beim Erwärmen, nicht aber im Sonnenlicht. Auf Kohlenwasserstoff-Verbindungen wirkt es ähnlich wie Chlor, indem es ihnen Wasserstoff entzieht. Stärkekleister wird durch Bromwasser orange gefärbt.

3. Jod.

$J = 126,54 \quad J_2 = 253,08.$

In Verbindung mit Natrium kommt das Jod, zugleich mit Brom, im Meerwasser und in einigen Mineralquellen, namentlich in Hall in Oesterreich und in der Adelheidsquelle in Bayern vor. In diesen Quellen lässt sich das Jod leicht direct nachweisen; im Meerwasser ist es nur in so geringer Menge enthalten, dass seine directe Abscheidung daraus technisch unvortheilhaft ist. Die Extraction wird jedoch durch verschiedene Meerorganismen, namentlich Seealgen vermittelt, welche das Jod aus dem Meerwasser resorbiren. Diese Algen werden durch die Fluth an verschiedenen Meeresküsten ausgeworfen und geben beim Verbrennen eine Asche (in Schottland Kelp, in der Normandie Varec genannt), welche das Hauptmaterial zur Jodgewinnung darstellt. In dieser Asche wurde das Jod zufällig im Jahre 1811 entdeckt und später 1815 von Davy und Gay-Lussac untersucht und als Element festgestellt. Zur Darstellung des Jods wird die Asche mit Wasser ausgelaugt, die Lösung concentrirt und das gewonnene Jodnatrium und Jodmagnesium weiter verarbeitet. In letzter Zeit wird das Jod ebenfalls aus den Mutterlaugen des rohen Chilisalpeters gewonnen. Die Abscheidung des Jods aus seinen Metallverbindungen geschieht in derselben Weise wie die des Chlors und Broms, durch Destillation mit Manganhyperoxyd und Schwefelsäure. Bequemer ist es aber durch die wässerige Lösung der Jodmetalle Chlor (oder besser salpetrige Säure) zu leiten, wobei sich alles Jod ausscheidet:

$$KJ + Cl = KCl + J.$$

Das in Gestalt eines grauschwarzen Pulvers ausgeschiedene Jod wird auf einem Filter gesammelt, getrocknet und dann sublimirt.

Das Jod ist ein grauschwarzer Körper, welcher in grossen rhombischen Tafeln sublimirt, die starken Metallglanz besitzen. Es hat einen eigenthümlichen, etwas an Chlor erinnernden Geruch; es färbt die Haut braun und wirkt etwas ätzend, aber viel weniger stark als Brom. Sein specifisches Gewicht beträgt 4,95. Es schmilzt bei 113^0 zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit und siedet gegen 200^0, indem es sich in einen dunkelvioletten Dampf verwandelt — daher der Name Jod, von ἰώδης, veilchenblau.

Die Dampfdichte (Gasdichte) des Jodes beträgt bis zu 600° C. 8,7 (Luft = 1) oder 126,5 (H = 1), entsprechend der Moleculargrösse J_2 = 253. Ueber 600° nimmt die Dampfdichte allmählig ab, beträgt gegen 1500° nur noch die Hälfte der ursprünglichen und bleibt dann constant. Es erklärt sich das aus dem allmähligen Zerfall (siehe Dissociation des Wassers) der normalen zweiatomigen Jodmolecüle J_2 in die freien Atome J + J. In gleicher Weise werden auch die Brommolecüle Br_2 in freie Atome gespalten; die Dissociation des Bromdampfes beginnt (bei einer Verdünnung mit 11 Volum Stickstoff) gegen 1000° und ist gegen 1600° vollendet. Die Gasdichte des Chlors ist bei 1200° noch normal und erleidet erst bei 1400° eine geringe Verminderung. Dagegen zeigen Sauerstoff und Stickstoff bis zu 1690° keine Veränderung in ihrer Gasdichte und besitzen das gleiche Ausdehnungsvermögen (C. Langer und V. Meyer).

In Wasser ist das Jod wenig löslich, leichter in Alkohol (*Tinctura Jodi)*, sehr leicht in Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff; die beiden letzteren färben sich dabei rothviolett. Besonders schön lässt es sich aus Eisessig krystallisiren, in Formen des rhombischen Systems.

Seinem chemischen Verhalten nach ist das Jod dem Brom und Chlor sehr ähnlich; es besitzt aber nur viel schwächere Affinitäten, weshalb es durch diese beiden Elemente aus seinen Metallverbindungen ausgeschieden wird. Mit den Metallen verbindet es sich meist nur beim Erwärmen; mit Wasserstoff vereinigt es sich nicht direct. Auch vermag es meist nicht den Wasserstoff dessen Kohlenstoffverbindungen zu entziehen.

Sehr charakteristisch für das Jod ist seine Eigenschaft Stärkekleister dunkelblau zu färben. Fügt man zu der Lösung eines Jodmetalles Stärkekleister und einige Tropfen Chlorwasser, so färbt sich sofort der Kleister durch das ausgeschiedene Jod dunkelblau. Es dient diese Reaction zur Entdeckung der kleinsten Mengen Jod.

Das Jod findet eine ausgedehnte Anwendung in der Medicin, Photographie und zur Darstellung von Anilinfarben.

4. Fluor.

$Fl = 19 \quad (Fl_2 = 38)$.

Das Fluor besitzt so starke Verwandtschaft zu fast allen Körpern, dass es im freien Zustande nicht dargestellt werden konnte, da es alle Gefässe, aus Glas und selbst aus Platin, angreift. Seine wichtigste Verbindung ist der Flussspath (Fluorcalcium $CaFl_2$), welcher zur Darstellung der andern dient, die den Chlorverbindungen sehr ähnlich sind. Erhitzt man Fluorsilber in einem Chlor-

strom, oder Fluorcalcium in einem Sauerstoffstrom, so entweicht ein farbloses, chlorähnlich riechendes Gas, welches Glas und alle Metalle stark angreift. Leitet man das Gas in Wasser, so wird aus demselben Sauerstoff entwickelt:

$$H_2O + Fl_2 = 2HFl + O.$$

Es ist dieses Gas wahrscheinlich freies Fluor. Seine Affinitäten zu den Metallen und Wasserstoff sind viel stärker als die des Chlors.

Auf Grund später zu entwickelnder theoretischer Betrachtungen ergiebt sich die Gasdichte des freien Fluorgases zu 19 (Wasserstoff = 1).

Die betrachteten 4 ähnlichen Elemente, Fluor, Chlor, Brom und Jod, weisen graduelle Verschiedenheiten in ihren Eigenschaften auf, und, was bemerkenswerth ist, es steht diese Gradation in directem Zusammenhang mit den specifischen Gewichten dieser Elemente in Gas- und Dampfform:

	Fl	Cl	Br	J
Gasdichte	(19)	35,37	79,76	126,5.

Mit der Erhöhung der Gasdichte findet gleichsam eine Condensation der Materie statt, welche sich in der verminderten Flüssigkeit ausdrückt. Das Fluor ist gasförmig; das Chlor kann leicht zu einer Flüssigkeit condensirt werden; das Brom ist bei mittlerer Temperatur eine Flüssigkeit; das Jod endlich ist ein fester Körper. Hiermit stehen auch die anderen physikalischen Eigenschaften im Zusammenhange, wie das aus folgender Tabelle ersichtlich ist:

	Fluor	Chlor	Brom	Jod
Schmelztemperatur	—	—	-7^0	$+113^0$
Siedetemperatur	—	-33^0	$+63^0$	$+200^0$
Specif. Gew. in flüssig. oder festem Zustande	—	1,33	3,18	4,97
Farbe	farblos	gelb	braun	schwarz

Eine ebensolche Gradation zeigen, wie wir gesehen haben, auch die chemischen Affinitäten dieser 4 Elemente zu den Metallen und zu Wasserstoff: das Fluor wirkt am energischsten, das Jod am schwächsten. Es wird daher jedes höhere Element durch die niedrigeren aus seinen löslichen Metall- und Wasserstoffverbindungen ausgeschieden (s. S. 66). Wir werden später sehen,

dass die Affinitätsenergie der Halogene zum Sauerstoff gerade die umgekehrte ist.

Verbindungen der Halogene mit Wasserstoff.

Die Halogene geben mit Wasserstoff gasförmige, in Wasser leicht lösliche Verbindungen, welche säureartiger Natur sind.

1. Chlorwasserstoff.

HCl = 36,37 Gasdichte = 18,18.

Die directe Vereinigung des Chlors mit Wasserstoff findet beim Erhitzen (bei Berührung mit einer Flamme) und unter der Einwirkung des directen Sonnenlichtes oder anderer chemisch wirksamer Strahlen statt; im zerstreuten Lichte ist die Einwirkung nur eine allmähliche, im Dunkeln findet sie nicht statt.

Führt man eine an der Luft entzündete Wasserstoffflamme in einen mit Chlorgas gefüllten Cylinder (Fig. 39), so fährt die Flamme im Chlor zu brennen fort. Der umgekehrte Vorgang, das Brennen von Chlor in Wasserstoff, lässt sich leicht in folgendem Versuch zeigen (Fig. 40). Man füllt einen umgekehrten gläsernen Cylinder durch Verdrängen der Luft mit Wasserstoff, zündet den Wasserstoff an der Mündung des Cylinders an und führt sofort in den Cylinder eine Röhre ein, durch welche trockenes Chlorgas strömt. Das Chlor entzündet sich dann an der Wasser-

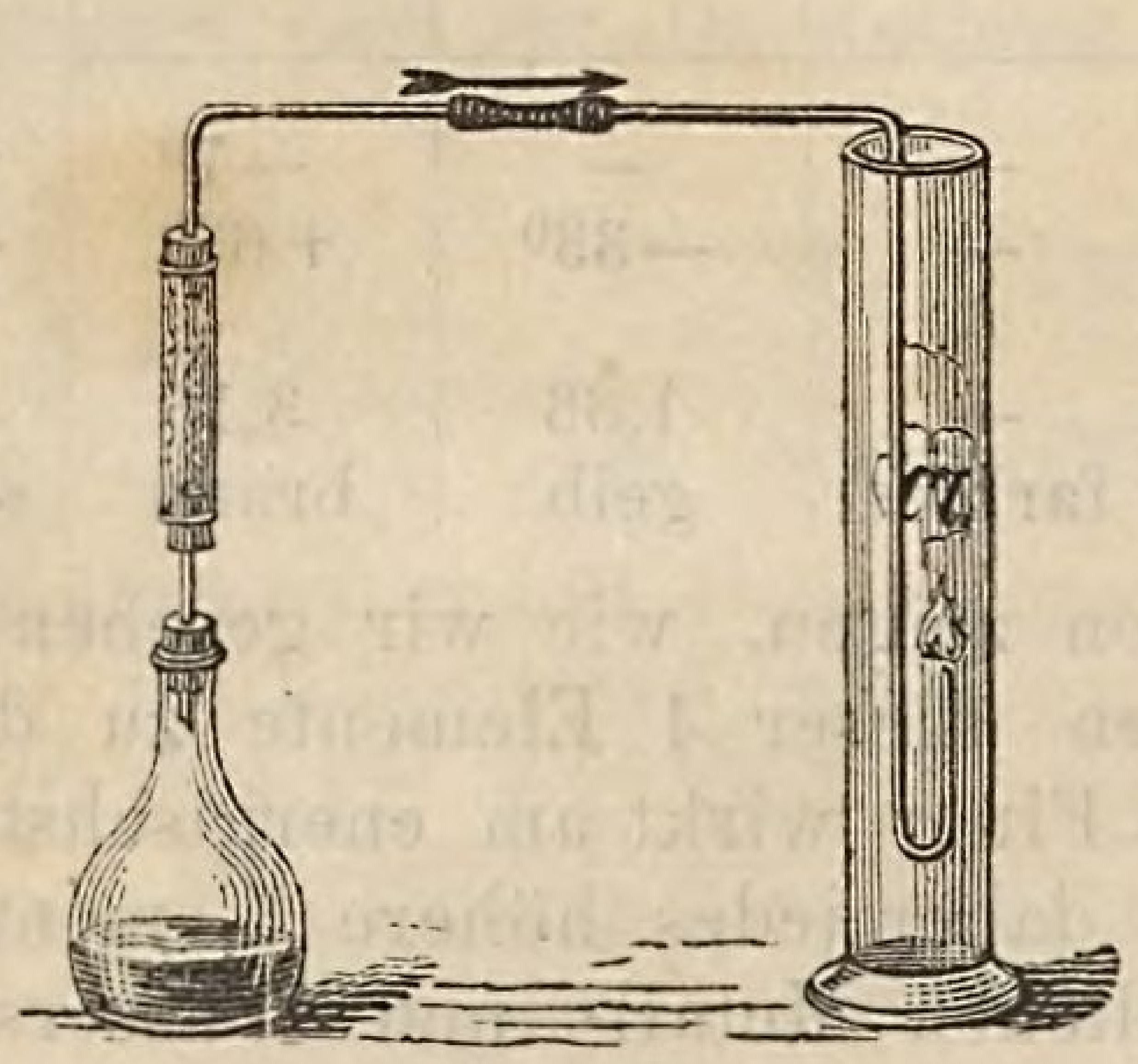


Fig. 39.



Fig. 40.

stoffflamme und brennt im Wasserstoffgas weiter. Wir sehen aus diesen Versuchen, dass die Brennbarkeit und das Brennen nur relative Erscheinungen sind; wenn Wasserstoff in Chlor (oder in der Luft) brennbar ist, so ist umgekehrt das Chlor (oder die Luft) in Wasserstoff brennbar. Unter Verbrennung versteht man in der Chemie jede chemische Vereinigung eines Körpers mit einem Gase, welche mit Lichterscheinung vor sich geht.

Ein Gemenge gleicher Volume Chlor und Wasserstoff heisst *Chlorknallgas* und explodirt unter den oben angegebenen Bedingungen der Vereinigung beider Körper äusserst heftig. Als Vereinigungsprodukt von Chlor und Wasserstoff erscheint der gasförmige Chlorwasserstoff.

Die Darstellung des Chlorwasserstoffs geschieht am bequemsten durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Chlornatrium (Kochsalz), wobei festes Natriumsulfat und Chlorwasserstoffgas auftreten:

$$2NaCl + SO_4H_2 = 2HCl + SO_4Na_2.$$

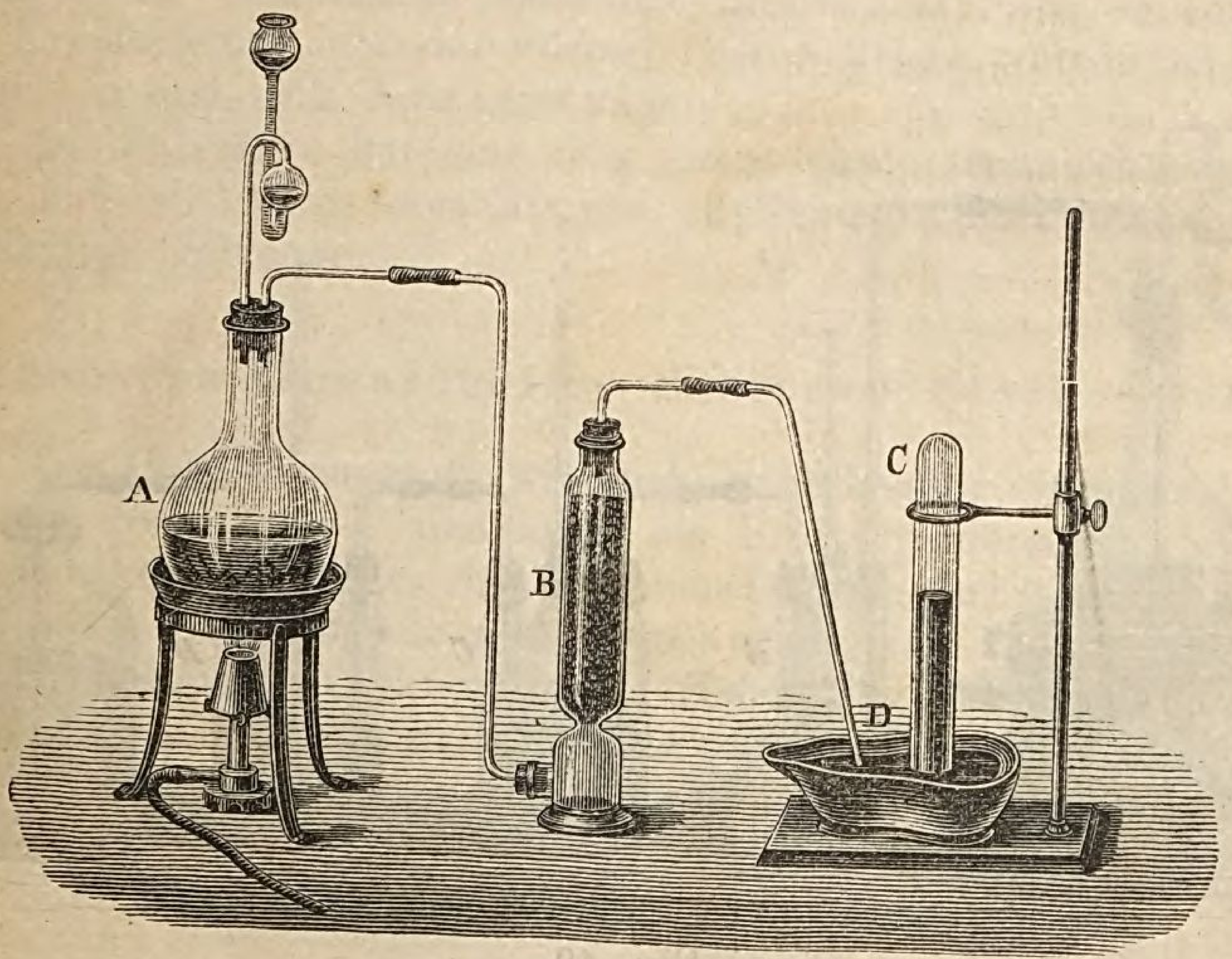


Fig. 41.

Man übergiesst in einem Kolben A, Fig. 41, Chlornatrium (5 Theile) mit Schwefelsäure (9 Theile), die mit etwas Wasser (2 Th.) verdünnt ist, und erwärmt den Kolben gelinde im Sandbade. Das entweichende Chlorwasserstoffgas wird durch eine Woulff'sche Flasche mit Schwefelsäure oder durch den Cylinder B (der mit Schwefelsäure getränkte Bimsteinstücke enthält) geleitet, um es von aller Feuchtigkeit zu befreien, und dann über Quecksilber (im Cylinder C) aufgefangen.

Physikalische Eigenschaften. Der Chlorwasserstoff ist ein farbloses, an feuchter Luft Nebel bildendes Gas von stechendem Geruch. Seine kritische Temperatur liegt bei $+ 52,3^{0}$, der kritische Druck bei 86 Atmosphären, d. h. seine Condensation erfordert bei der angegebenen Temperatur den Druck von 86 Atm., während er oberhalb dieser Temperatur durch keinen Druck verdichtbar ist. Der flüssige Chlorwasserstoff ist farblos, besitzt das specif. Gewicht 1,27 und siedet unter 1 Atm. Druck bei $-80,3^{0}$; erstarrt noch nicht bei -110^{0}.

Das specifische Gewicht des Gases (die Gasdichte) beträgt 18,18 (Wasserstoff = 1) oder 1,26 (Luft = 1).

Der Chlorwasserstoff hat einen sauren Geschmack und färbt blaues Lackmuspapier roth, — er ist also eine Säure, und wird daher auch Chlorwasserstoffsäure genannt. Er löst sich sehr leicht in Wasser, und kann daher nicht über Wasser aufgefangen werden. Ein Volum Wasser löst bei 0^{0} C. 505 Volume, bei

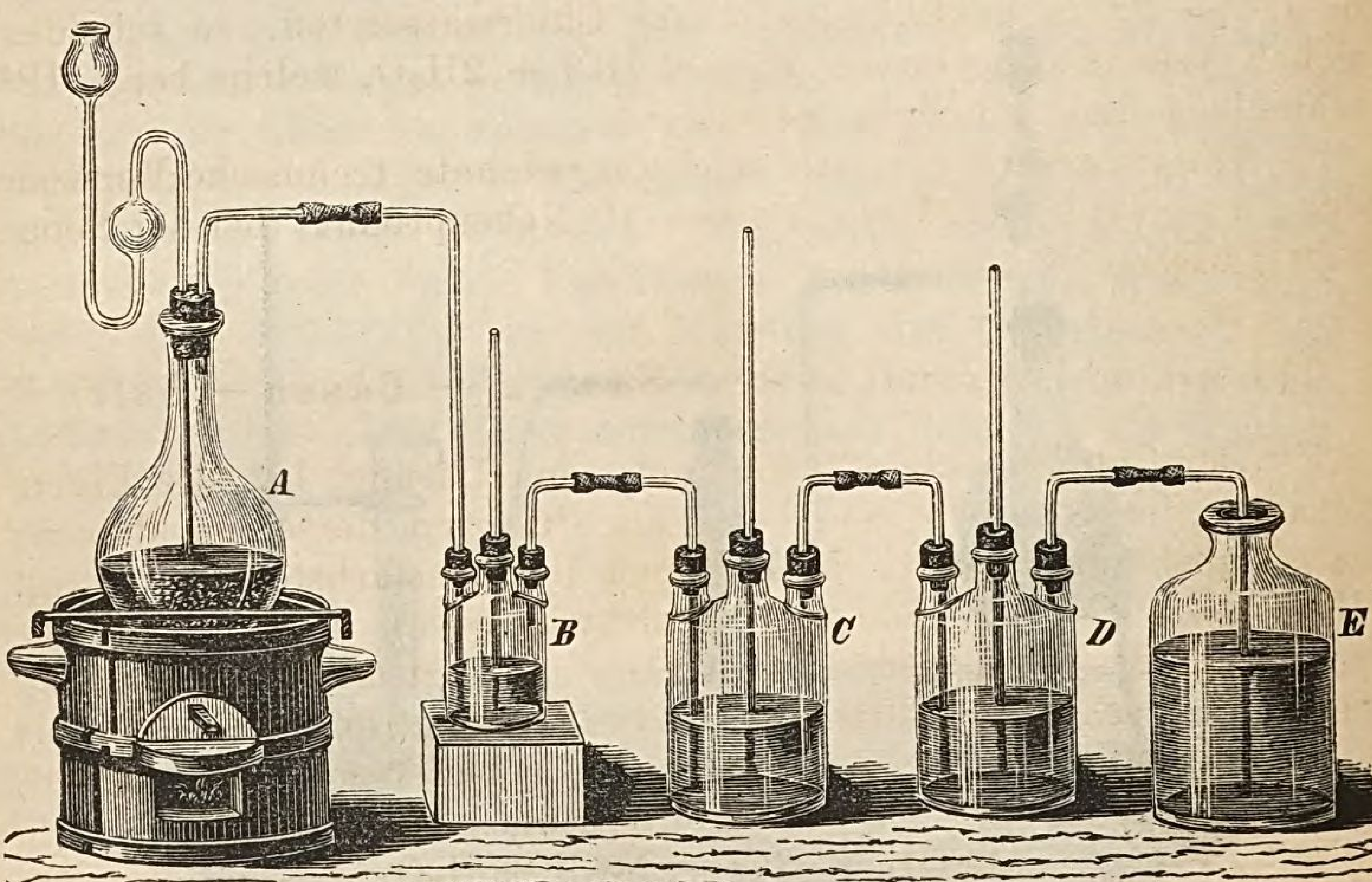


Fig. 42.

mittlerer Temperatur etwa 450 Volume des Gases. Sehr anschaulich stellt sich die grosse Löslichkeit dar, wenn man einen hohen Cylinder mit dem Gase füllt und mit dem offenen Ende in Wasser taucht; das Wasser stürzt alsdann in den Cylinder, indem es das HCl-Gas rasch absorbirt, wie in einen leeren Raum, und füllt den Cylinder an. Die wässerige Lösung des Chlorwasserstoffs

heisst im gewöhnlichen Leben Salzsäure oder wässerige Chlorwasserstoffsäure *(Acidum hydrochloratum)*. Zu ihrer Darstellung leitet man Chlorwasserstoffgas durch mehrere mit einander verbundene Woulff'sche Flaschen (Fig. 42, S. 50), welche Wasser enthalten. Die kleine, nur wenig Wasser enthaltende Flasche B dient zum Befreien des Gases von etwa mitgerissener Schwefelsäure. Derselbe Apparat kann zur Darstellung von Chlorwasser dienen, wie überhaupt zum Sättigen von Flüssigkeiten mit Gasen.

Die bei 15^0 gesättigte Lösung enthält $42,9\%$ Chlorwasserstoff uud hat das specifische Gewicht 1,212; sie raucht stark an der Luft. Erwärmt man die Lösung, so entweicht Chlorwasserstoffgas und die Temperatur der Flüssigkeit steigt auf 110^0. Alsdann destillirt bei dieser Temperatur eine Lösung über, welche 20% HCl enthält, das specif. Gewicht 1,104 hat und sehr nahe der Formel $ClH + 8H_2O$ entspricht; die Zusammensetzung des Destillates ändert sich aber etwas mit dem Druck. Leitet man in auf -22^0 abgekühlte Salzsäure Chlorwasserstoff, so scheiden sich Krystalle aus, von der Formel $HCl + 2H_2O$, welche bei -18^0 schmelzen und sich dann zersetzen.

Die Salzsäure hat eine sehr ausgedehnte technische Verwendung nnd wird in grossen Mengen als Nebenprodukt bei der Sodafabrikation gewonnen.

Chemische Eigenschaften. Säuren — Basen — Salze.

Der Chlorwasserstoff, wie auch seine Lösung, hat alle Eigenschaften der Säuren und kann als Prototyp derselben dienen; er schmeckt stark sauer, röthet blauen Lackmusfarbstoff und sättigt die Basen (Metalloxyde und Metallhydroxyde), d. h. solche Körper, welche rothen Lackmus blau färben. Fügt man zu der Lösung einer Base, z. B. zu Natriumhydroxyd (Aetznatron), Salzsäure bis zur neutralen Reaction, so erhält man (neben Wasser) einen neutralen festen Körper — das Chlornatrium oder Kochsalz;

$$\underset{\text{Natriumhydroxyd}}{NaOH} + HCl = \underset{\text{Chlornatrium}}{NaCl} + H_2O.$$

Aehnlich wie HCl verhalten sich HBr, HJ und HFl. Man nennt diese Halogenverbindungen des Wasserstoffs Haloïdsäuren, zum Unterschied von andern Säuren, welche auch Sauerstoff (stets neben Wasserstoff) enthalten und daher Sauerstoffsäuren genannt werden. Die Sauerstoffsäuren verhalten sich den Haloïdsäuren ganz analog und sättigen wie letztere die Basen, wobei Salze und Wasser entstehen:

$$KOH + NO_3H = NO_3K + H_2O.$$

Kalium-hydroxyd Salpeter-säure Kalium-nitrat Wasser

Aehnlich wirken die Säuren auch auf die Metalloxyde unter Bildung von Salzen und Wasser:

$$ZnO + 2HCl = ZnCl_2 + H_2O \text{ und}$$

Zinkoxyd Zinkchlorid

$$ZnO + 2NO_3H = (NO_3)_2Zn + H_2O.$$

Zinknitrat

Bei der Einwirkung der Säuren auf Metalle wird meist direct der Wasserstoff der Säuren durch die Metalle ersetzt; es bilden sich Salze und freier Wasserstoff. So entstehen bei der Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure auf Natrium Chlornatrium (Kochsalz) und Wasserstoff:

$$HCl + Na = NaCl + H.$$

Aus den angeführten Beispielen ist ersichtlich, dass die Säuren solche Wasserstoffverbindungen sind, welche durch Ersetzung ihres Wasserstoffs durch Metalle (bei der Einwirkung der Metalloxyde, der Hydroxyde uud der freien Metalle) Salze bilden. Die Metalloxyde und Metallhydroxyde, welche durch Sättigung der Säuren Salze zu geben vermögen (ähnlich wie das Aetznatron), heissen Basen. Unter Salzen endlich versteht man solche Körper, welche dem Kochsalz ähnlich sind und durch Zusammenwirkung von Basen mit Säuren entstehen. Unter den Salzen unterscheidet man, wie bei den Säuren, Haloïdsalze und Sauerstoffsalze; erstere enthalten keinen Sauerstoff und entstehen ebenfalls durch directe Verbindung der Halogene mit den Metallen.

Der Chlorwasserstoff ist eine sehr beständige Verbindung; erst bei 1500° C. erleidet er eine theilweise Zersetzung (s. Dissociation des Wassers).

Die Zusammensetzung des Chlorwasserstoffs lässt sich analytisch leicht durch folgende Versuche nachweisen. Leitet man über ein Stück Natrium oder Kalium, welches in einer Glasröhre erhitzt wird, ClH-Gas, so entweicht aus der Röhre Wasserstoff ($Na + HCl = NaCl + H$). Erhitzt man dagegen Manganhyperoxyd mit Chlorwasserstoffsäure, so entwickelt sich Chlor ($MnO_2 + 4HCl = MnCl_2 + 2H_2O + Cl_2$). Lässt man auf wässerige Salzsäure den galvanischen Strom einwirken, so wird der Chlorwasserstoff derart zersetzt, dass das Chlor sich am electropositiven, der Wasserstoff am electronegativen Pol ausscheidet (s. Seite 69).

2. Bromwasserstoff.

$HBr = 80,76$ Gasdichte $= 40,38$.

Der Bromwasserstoff ist dem Chlorwasserstoff sehr ähnlich. Die directe Vereinigung von Brom mit Wasserstoff geht, in Folge ihrer geringeren Affinität zu einander, erst bei der Rothglühhitze vor sich; ferner auch bei Gegenwart von Platinschwamm (s. S. 35). Analog dem Chlorwasserstoff kann der Bromwasserstoff durch Einwirkung einiger Säuren, wie z. B. Phosphorsäure, auf Brommetalle erhalten werden; Schwefelsäure ist nicht gut anwendbar, da der gebildete HBr durch Schwefelsäure theilweise wieder zersetzt wird. Gewöhnlich wird aber Bromwasserstoff durch Einwirkung von Phosphortribromid (siehe Phosphor) auf Wasser dargestellt:

$$\underset{\text{Phosphortribromid}}{PBr_3} + 3H_2O = \underset{\text{Phosphorige Säure}}{PO_3H_3} + 3HBr.$$

Man bringt in einen Kolben (Fig. 43) etwas Wasser (1 Th.), lässt allmählich aus dem Hahntrichter das flüssige PBr_3 (3 Th.) zufliessen und erwärmt gelinde. Das entweichende HBr-Gas wird

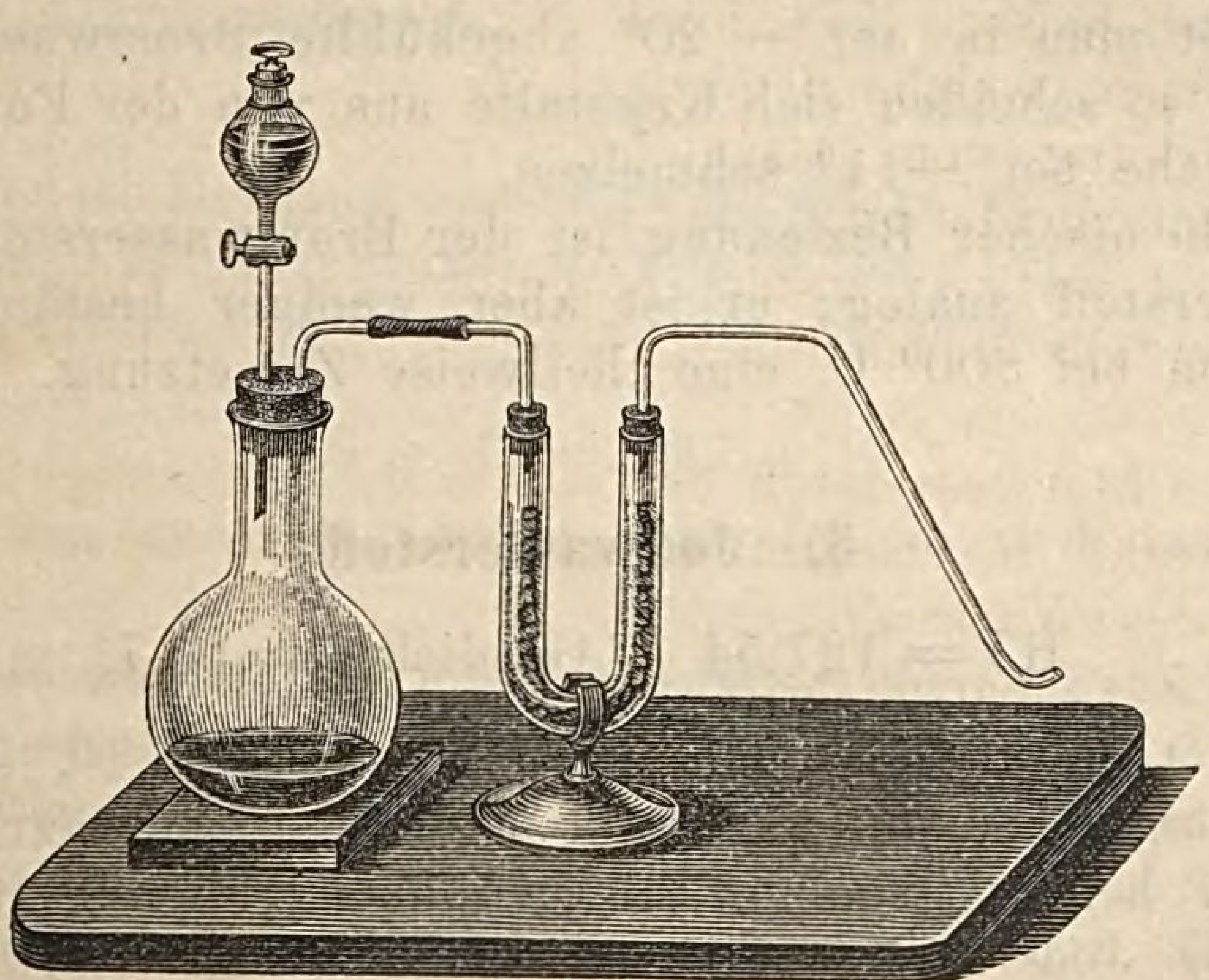


Fig. 43.

über Quecksilber aufgefangen oder in Wasser geleitet. Um es vollständig von mitgerissenen PBr_3-Dämpfen zu befreien, leitet man es durch etwas Wasser (das U-förmige Rohr in Fig. 43 enthält Bimsteinstücke, die mit etwas Wasser befeuchtet sind).

Anstatt fertigen Bromphosphor anzuwenden, kann man auch Brom

auf Phosphor (rothen) einwirken lassen, indem man letzteren in einem Kolben mit Wasser oder verdünnter HBr-Säure übergiesst (2 Th.), unter Abkühlung tropfenweise Brom hinzufügt (10 Th.) und dann erwärmt. Um das HBr-Gas von mitgerissenem Brom zu befreien, leitet man es durch eine mit feuchtem Phosphor gefüllte Röhre.

Um eine wässerige Lösung von HBr zu erhalten, übergiesst man amorphen Phosphor (1 Theil) mit Wasser (15 Theile) und fügt dann tropfenweise Brom (10 Theile) hinzu. Die Lösung wird zuletzt erwärmt, filtrirt und destillirt. Aus Brommetallen (NaBr, KBr) gewinnt man Bromwasserstoff durch Destillation mit etwas verdünnter Schwefelsäure unter Zusatz von etwas Phosphor.

Der Bromwasserstoff ist ein farbloses, an der Luft stark rauchendes Gas. Unter starkem Druck verdichtet es sich zu einer Flüssigkeit, die unter gew. Druck bei $-73{,}3^0$ siedet und bei -120^0 erstarrt. Seine Gasdichte beträgt 40,38 ($H = 1$) oder 2,79 (Luft = 1).

In Wasser ist der Bromwasserstoff sehr leicht löslich; die bei 0^0 gesättigte Lösung hat das specifische Gewicht 1,78 und enthält $82^0/_0$ HBr; bei 15^0 enthält sie noch $49{,}8^0/_0$ HBr und zeigt das specif. Gew. 1,515. Bei 125^0 C. destillirt eine Lösung, welche $46{,}8^0/_0$ HBr enthält und sehr nahe der Formel $HBr + 5H_2O$ entspricht; ihr specifisches Gewicht beträgt 1,47 bei 14^0 C.

Leitet man in auf -20^0 abgekühlte Bromwasserstoffsäure noch HBr, so scheiden sich Krystalle aus von der Formel $HBr + 2H_2O$, welche bei -11^0 schmelzen.

In chemischer Beziehung ist der Bromwasserstoff ganz dem Chlorwasserstoff analog; er ist aber weniger beständig und erleidet schon bei 800^0 C. eine theilweise Zersetzung.

3. Jodwasserstoff.

HJ = 127,54 Gasdichte = 63,7.

Die Affinität des Jods zum Wasserstoff ist sehr gering. Ihre Vereinigung findet nur dann statt (und auch nur theilweise), wenn man beide Elemente in Dampfform über Platinschwamm leitet. Der Jodwasserstoff kann nicht durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Jodmetalle erhalten werden, da der gebildete HJ sich noch leichter zersetzt als der HBr. Man gewinnt ihn aber, ähnlich wie den HBr, durch Einwirkung von Jodphosphor auf Wasser:

$$PJ_3 + 3H_2O = 3HJ + PO_3H_3.$$

Bequemer ist es, ein Gemenge von amorphem Phosphor (1 Theil), Wasser (14 Theile) und Jod (15 Theile) zu erwärmen, wobei dieselbe

Reaction stattfindet. Oder man fügt tropfenweise eine Lösung von 2 Th. Jod in 1 Th. Jodwasserstoffsäure vom sp. Gew. 1,67 (erhalten durch Destillation, s. unten) zu rothem Phosphor (1 Th.) und unterstützt die Reaction durch Erwärmen. Da der Jodwasserstoff sich leicht in Wasser löst, durch Quecksilber aber zersetzt wird, so kann man ihn nur in der Art aufsammeln, dass man ihn in eine trockene Flasche leitet (Fig. 44); in Folge seiner fast fünfmal grösseren Dichte verdrängt er die Luft.

Um eine wässerige Lösung von HJ zu erhalten, nimmt man mehr Wasser, erwärmt die Lösung, filtrirt und destillirt dann.

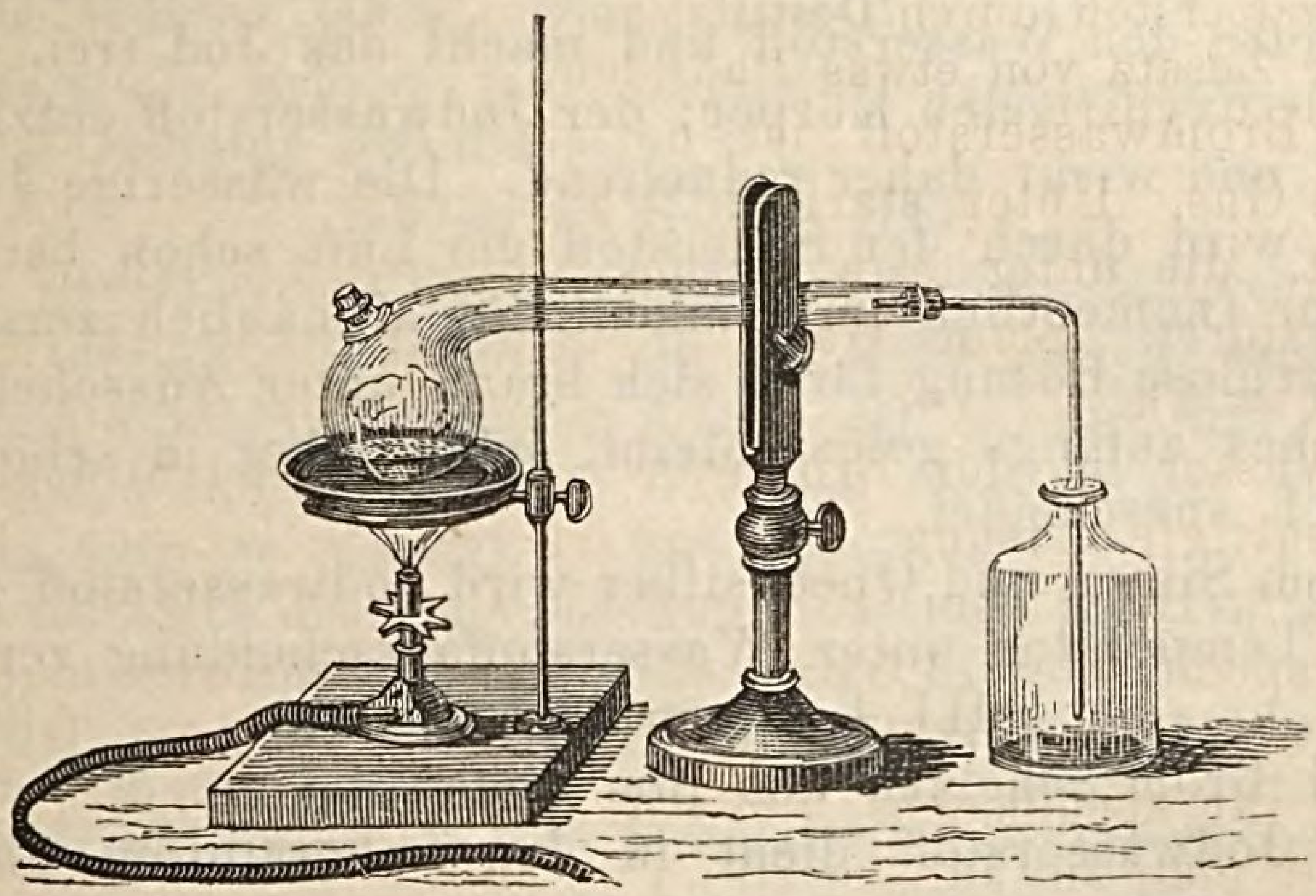


Fig. 44.

Eine andere Methode wässerige HJ-Säure zu erhalten besteht darin, dass man Schwefelwasserstoff in Wasser leitet und allmählich fein gepulvertes Jod einträgt, bis keine Entfärbung mehr stattfindet:

$$H_2S + J_2 = 2HJ + S.$$

Man filtrirt den ausgeschiedenen Schwefel ab und destillirt die Lösung.

Der Jodwasserstoff ist ein farbloses, an der Luft stark rauchendes Gas; seine Gasdichte beträgt 63,7 (H = 1) oder 4,41 (Luft = 1). Unter dem Druck von 4 Atmosphären (bei 0^0) verdichtet er sich zu einer Flüssigkeit, welche bei -55^0 erstarrt. In Wasser ist er sehr leicht löslich; 1 Vol. Wasser löst bei 10^0 427 Volume des Gases. Die bei 0^0 gesättigte Lösung hat das specif. Gew. 1,99 und raucht stark an der Luft. Erhitzt man die Lösung so entweicht HJ-Gas, die Temperatur steigt und bei 127^0 destillirt eine Lösung vom specifischen Gewicht 1,66, welche $57,7^0/_0$ HJ enthält und nahezu der Formel $HJ + 5H_2O$ entspricht.

Der Jodwasserstoff ist eine ziemlich unbeständige Verbindung; schon bei 180^0 erleidet er eine beginnende Zersetzung in Wasser-

stoff und Jod (s. Dissociation des Wassers). Durch Sauerstoff wird er bei höherer Temperatur in Wasser und Jod zerlegt:

$$2HJ + O = H_2O + J_2.$$

Nähert man einem Gefässe, in welchem sich ein Gemenge von Jodwasserstoffgas und Sauerstoff befindet, eine Flamme, so füllt sich das Gefäss sogleich mit violetten Joddämpfen. Dieselbe Erscheinung findet statt, wenn man in ein Gefäss mit HJ-Gas etwas rauchende Salpetersäure giesst; hierbei oxydirt der Sauerstoff der Salpetersäure den Wasserstoff und macht das Jod frei. Aehnlich wirken alle oxydirenden Körper; der Jodwasserstoff entzieht ihnen Sauerstoff und wirkt daher reducirend. Die wässerige Jodwasserstoffsäure wird durch den Sauerstoff der Luft schon bei mittlerer Temperatur (namentlich im Sonnenlicht) allmählich zersetzt. Die anfangs farblose Lösung färbt sich braun unter Ausscheidung von Jod, welches anfangs gelöst bleibt, später aber in schönen Krystallen sich ausscheidet.

Durch Silber und Quecksilber wird Jodwasserstoff schon bei mittlerer Temperatur unter Wasserstoffausscheidung zersetzt:

$$HJ + Ag = AgJ + H.$$

Chlor und Brom scheiden aus ihm Jod aus.

Der Jodwasserstoff dient in den Laboratorien als starkes Reductionsmittel.

4. Fluorwasserstoff.

$HFl = 20$ Gasdichte $= 10$ (bei 100^0).

Der Fluorwasserstoff wird ähnlich dem Chlorwasserstoff durch Zersetzung von Fluormetallen mit Schwefelsäure gewonnen. Fein

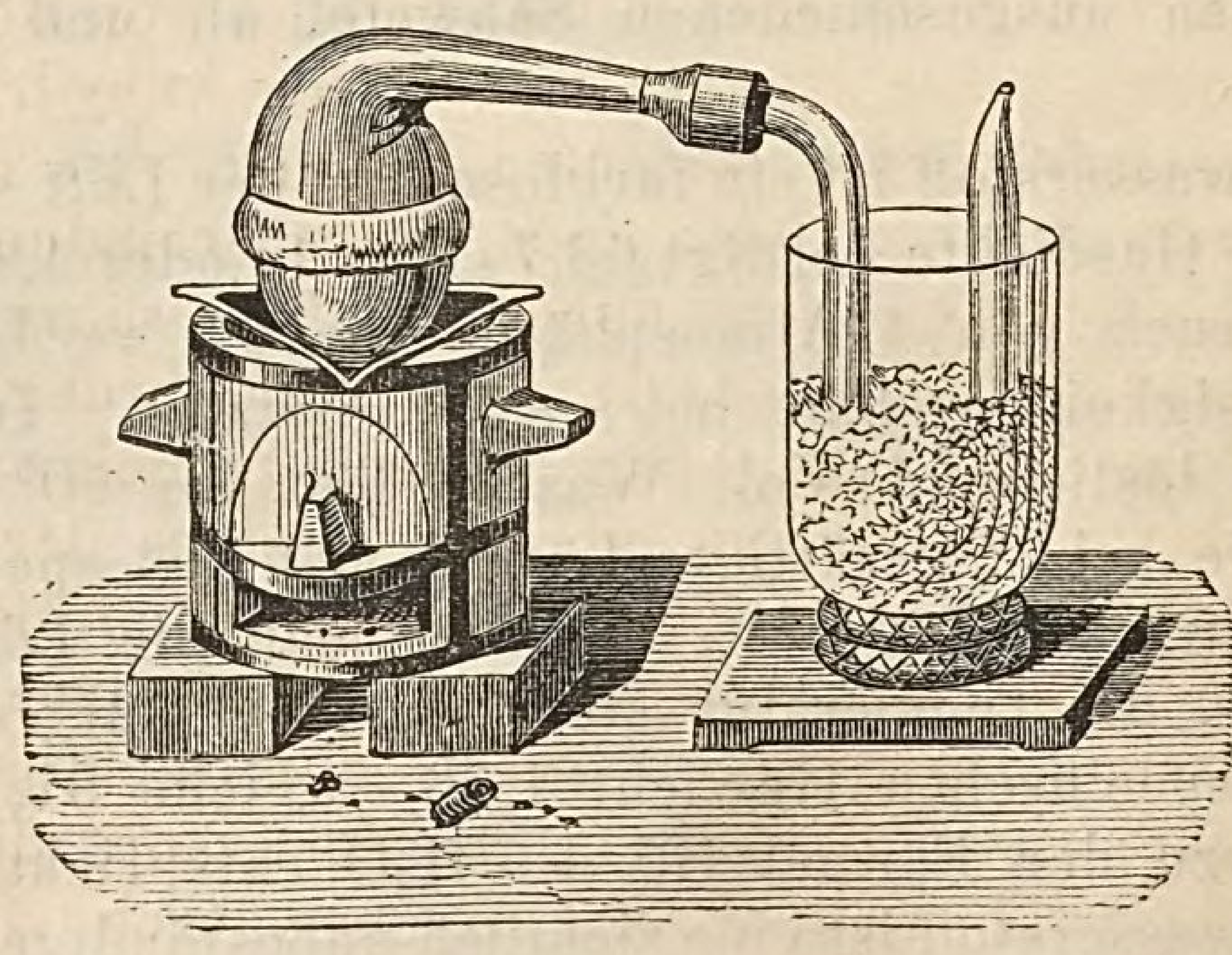


Fig. 45.

gepulvertes Fluorcalcium (Flussspath) wird mit Schwefelsäure übergossen und gelinde erwärmt:

$$\underset{\text{Fluorcalcium}}{CaFl_2} + SO_4H_2 = \underset{\text{Calciumsulfat}}{SO_4Ca} + 2HFl.$$

Die Operation wird, da der Fluorwasserstoff Glas und die meisten Metalle angreift, in einer Blei- oder Platinretorte ausgeführt (Fig. 45, S. 56). Das entweichende Fluorwasserstoffgas condensirt sich in der gekühlten U-förmigen Vorlage, in welche man etwas Wasser giesst. Zur Darstellung völlig wasserfreien Fluorwasserstoffs erhitzt man Fluorwasserstoffkalium, das nach folgender Gleichung zersetzt wird:

$$KFl_2H = KFl + HFl.$$

Der wasserfreie Fluorwasserstoff ist eine farblose, sehr bewegliche Flüssigkeit, die stark an der Luft raucht und begierig Feuchtigkeit anzieht; sie siedet bei $+ 19^0$ C. und hat das specifische Gewicht 0,98 bei 12^0. Um das Gas wieder zu condensiren, muss man es bis auf -20^0 abkühlen.

Die Gasdichte des Fluorwasserstoffs beträgt bei 100^0 10 (Wasserstoff = 1), entsprechend der Molecularformel HFl = 20. Bei 30^0 aber ist sie doppelt so gross und beträgt 20; es folgt hieraus, dass die Gasmolecüle bei dieser Temperatur der Formel H_2Fl_2 entsprechen, also aus 2 chemischen Molecülen HFl bestehen (vergl. Arsentrioxyd).

Die concentrirte wässerige Lösung raucht stark an der Luft. Beim Erhitzen scheidet sie HFl aus; die Siedetemperatur steigt beständig, bis bei 120^0 C. constant eine Lösung überdestillirt, deren specifisches Gewicht = 1,15 und deren HFl-Gehalt 35,3 Procente beträgt. Die Dämpfe, wie auch die Lösung sind giftig, äusserst ätzend und erzeugen auf der Haut schmerzhafte Wunden.

Die Fluorwasserstoffsäure (auch Flusssäure genannt) löst alle Metalle zu Fluormetallen, mit Ausnahme von Blei, Gold und Platin. Sie zerlegt alle Oxyde, selbst die Anhydride der Borsäure und Kieselsäure, die es unter Bildung von Fluorbor und Fluorsilicium auflöst. Glas, eine Kieselsäureverbindung wird daher ebenfalls angegriffen; es dient daher die Flusssäure zum Aetzen des Glases (vergl. Siliciumfluorid). Zur Ausführung der Aetzung bedeckt man das Glas mit einer dünnen Schichte Wachs oder Paraffin, gravirt die Zeichnung ein und setzt es der Einwirkung von gasförmiger oder flüssiger Flusssäure aus. Die freien Stellen des Glases erscheinen dann geätzt; gasförmige Flusssäure giebt hierbei eine matte, flüssige dagegen eine glatte durchsichtige Aetzung.

Zum Aufbewahren der wässerigen Flusssäure dienen Gefässe von Blei, Platin oder Kautschuk, welche durch dieselbe nicht angegriffen werden.

Die Verbindungen der Halogene mit Wasserstoff zeigen, wie aus dem Vorhergehenden ersichtlich, ein ganz analoges Verhalten. Bei mittlerer Temperatur bilden sie an der Luft rauchende, scharf riechende Gase, die durch Druck zu Flüssigkeiten condensirt werden können. Ihr Rauchen an feuchter Luft beruht darauf, dass sie durch den Wasserdampf derselben verdichtet werden. In Wasser leicht löslich, werden sie aus den gesättigten Lösungen durch Erhitzen nur theilweise ausgetrieben; es destilliren dann Lösungen von constantem Gehalt über, welche als chemische Verbindungen der Halogenwasserstoffe mit Wasser betrachtet werden können.

Als Säuren neutralisiren sie die Basen und bilden mit ihnen die Haloïdsalze, welche ebenfalls durch directe Vereinigung der Halogene mit den Metallen entstehen.

Die Gasdichten der Halogenwasserstoffe zeigen eine ähnliche Gradation, wie die Gasdichten der Halogene (S. 47):

	HFl	HCl	HBr	HJ
Gasdichten	10	18,18	40,38	63,7.

Dieser Gradation entsprechen auch die Unterschiede im chemischen Verhalten. Der Fluorwasserstoff ist am beständigsten und wirkt am energischsten; das Chlor vereinigt sich mit Wasserstoff im Sonnenlichte, das Brom erst bei Rothglühhitze, während Jod und Wasserstoff hierbei nicht reagiren. Umgekehrt wird der Jodwasserstoff schon bei gelindem Erwärmen in seine Bestandtheile zersetzt (bei 180^0); der viel beständigere Bromwasserstoff zersetzt sich erst bei 800^0, während der Chlorwasserstoff bis 1500^0 unverändert bleibt. Dem entsprechend wirkt Fluor sehr energisch, Chlor ziemlich leicht auf Wasser ein, indem Sauerstoff ausgeschieden wird:

$$H_2O + Cl_2 = 2HCl + O.$$

Das Jod wirkt auf Wasser nicht ein. Es findet im Gegentheil die umgekehrte Reaction statt: Sauerstoff zersetzt Jodwasserstoff unter Bildung von Wasser und Jod:

$$2HJ + O = H_2O + J_2.$$

Das Brom steht in seinem Verhalten in der Mitte zwischen Chlor und Jod; in verdünnter Lösung zersetzt das Brom das Wasser in HBr und O, während eine concentrirte Lösung von Bromwasserstoff durch Sauerstoff umgekehrt theilweise in Wasser und freies Brom zerlegt wird.

Aus allem angeführten ist ersichtlich, dass das Fluor die grösste Affinität zum Wasserstoff besitzt; ihm folgt das Chlor, dann das Brom und zuletzt, als am wenigsten energisches Element, das Jod (v. S. 47).

Thermochemisches Verhalten der Halogene.

Präcisere Aufschlüsse über das chemische Verhalten der Halogene zu Wasserstoff, wie überhaupt der chemischen Elemente und Verbindungen zu einander, ergeben sich aus den Wärmemengen, welche bei den chemischen Reactionen entwickelt oder absorbirt werden (s. S. 14). Man bezeichnet diese Wärmeänderungen auch als positive und negative Wärmetönung.

Die Wärmemengen misst man nach Wärmeeinheiten oder Calorien und nimmt als Wärmeeinheit diejenige Menge an, welche erforderlich ist um 1 Gramm Wasser von 0^0 auf 1^0 C zu erwärmen. Da die so erhältlichen Zahlen sehr gross und die beiden letzten Stellen nicht genau sind, sondern meist innerhalb der Versuchsfehler fallen, so lässt man die beiden letzten Stellen weg und nimmt als Calorie diejenige Wärmemenge an, welche 1 Kilogramm Wasser um 1^0 C. erwärmt. Wir werden in der Folge, der Kürze halber, stets diese sog. grossen Calorien anführen.

Um leicht vergleichbare Daten zu erhalten, bezieht man die Wärmemengen nicht auf je 1 Gramm der verschiedenen Substanzen, sondern auf diejenigen Grammenmengen der sich verbindenden Elemente, welche den Atomgewichtszahlen entsprechen. Demnach werden bei der Vereinigung von 35,37 Gr. Chlor (Cl) mit 1 Gr. Wasserstoff (H) zu 36,37 Gr. Chlorwasserstoff (HCl) 22,0 Cal., bei der Vereinigung von 79,7 Gr. Brom mit 1 Gr. Wasserstoff zu Bromwasserstoff 8,4 Cal. entwickelt, während bei der Vereinigung von 126,5 Gr. Jod mit 1 Gr. Wasserstoff 6,0 Cal. gebunden werden. Anschaulich drückt man das, nach dem Vorgange von J. Thomsen, durch folgende Bezeichnungsweise aus:

$$(H, Cl) = + 22{,}0 \text{ Cal.} \quad (H, Br) = + 8{,}4 \text{ Cal.} \quad (H, J) = - 6{,}0 \text{ Cal.}$$

Die beiden ersteren Reactionen, bei denen Wärme entbunden wird, sind exothermische Reactionen, während die Wärme absorbirende Vereinigung von Jod mit Wasserstoff eine endothermische Reaction darstellt (s. S. 14). Der Energieinhalt von HCl und HBr ist kleiner, derjenige von HJ grösser als derjenige ihrer Componenten.

Die bei einer Verbindung entwickelte Wärmemenge kann auch als ein Maas (aber nur als ein sehr relatives) der chemischen Affinität aufgefasst werden. Da die Elemente nicht als freie Atome bestehen, sondern ihre Atome zu Molecülen vereinigt sind, so müssen letztere bei jeder chemischen Reaction zuerst in Atome gespalten werden, wozu eine gewisse Arbeitsmenge (Energiezufuhr) nothwendig ist. Die Vereinigung von Chlor mit Wasserstoff erfolgt nach der Moleculargleichung (v. S. 73):

$$HH + ClCl = 2HCl.$$

Die hierbei stattfindende Wärmeentwickelung von $2 \times 22{,}0$ Cal. bedeutet,

dass die Affinität von 2H zu 2Cl um so viel grösser ist, als die Affinität von H zu H plus der Affinität von Cl zu Cl in ihren Molecülen:

$$(H, H) + (Cl, Cl) = 2(H,Cl) \;.\;.\;.\;.\;.\; + 2 \times 22{,}0 \text{ Cal.}$$

Ebenso bezeichnet die Wärmeabsorption bei der Bildung von HJ dass die Affinität von J zu H kleiner ist als die der Atome Wasserstoff und Jod in ihren Molecülen zu einander. Es ist sehr wahrscheinlich, dass die Vereinigung der freien Atome stets unter Wärmeentwickelung stattfindet und dass die Wärmeabsorption bei Verbindungen stets durch vorhergehende Spaltungen verursacht ist.

Je grösser die Wärmeentwickelung bei einer Reaction um so leichter und energischer findet dieselbe gewöhnlich statt, um so beständiger sind im Allgemeinen die resultirenden Verbindungen. Dem entsprechend vereinigen sich, wie wir gesehen, Chlor und Wasserstoff leicht und vollständig mit einander zu dem sehr beständigen Chlorwasserstoff, welcher erst bei 1500^0 eine beginnende Zersetzung erleidet. Dagegen findet die Vereinigung von Jod mit Wasserstoff, welche Wärme absorbirt, nur schwierig statt und bedarf einer fortdauernden Zufuhr von Energie (Wärme). Der entstehende Jodwasserstoff ist eine exothermische Verbindung, daher wenig beständig und erleidet schon bei 180^0 eine theilweise Zersetzung. Da nun die Vereinigung von Jod und Wasserstoff erst bei höherer Temperatur erfolgt, so ist sie durch das Dissociationsvermögen des Jodwasserstoffs beschränkt, und findet daher nur theilweise statt. Bromwasserstoff steht seinem ganzen Verhalten nach, seiner Bildungswärme entsprechend, zwischen HCl und HJ.

Ebenso erklärt sich aus der Bildungswärme der Halogenwasserstoffe, nach dem Satz der grössten Wärmeentwickelung (S. 16), dass aus den Verbindungen der Halogene mit Wasserstoff (wie auch mit den Metallen) Jod durch Chlor und Brom, Brom durch Chlor ausgeschieden wird, — entsprechend den thermochemischen Gleichungen:

$$\underset{(-6{,}0)}{HJ} + Cl = \underset{(22{,}0)}{HCl} + J \;.\;.\;.\; (+28 \text{ Cal.})$$

$$\underset{(8{,}4)}{HBr} + Cl = \underset{(22{,}0)}{HCl} + Br \;.\;.\;.\; (+13{,}6 \text{ Cal.})$$

Man erhält das thermochemische Zeichen der Reaction, wenn man von der Bildungswärme der entstehenden Produkte die Bildungswärme der einwirkenden Körper abzieht. Umgekehrt kann man aus der experimentell zu bestimmenden Wärmetönung einer Reaction die Bildungswärme eines der einwirkenden oder entstehenden Körper ableiten.

In gleicher Weise findet, unter Berücksichtigung der Bildungswärme des Wassers, die verschiedene Zersetzbarkeit der Halogenwasser-

stoffe durch Sauerstoff, und umgekehrt die des Wassers durch die Halogene Erklärung. Die Bildungswärme des Wassers aus den Elementen beträgt in Gasform 57,2 Cal., in flüssigem Zustande aber 68,3 Cal.:

$$(H_2,O)\ \text{Dampf} = 57{,}2 \quad (H_2,O)\ \text{flüssig} = 68{,}3.$$

Da die Bildungswärme von 1 Aeq. Wasser 28,6 $\left(= \frac{57.2}{2}\right)$ grösser ist als die von 1 Aeq. der Halogenwasserstoffe (s. oben), so muss Sauerstoff Chlor, Brom und Jod aus ihren Wasserstoffverbindungen verdrängen und zwar um so energischer je grösser die Differenz der Bildungswärmen ist. In der That sahen wir (S. 56), dass aus einem Gemenge von Jodwasserstoffgas mit Sauerstoff beim Berühren mit einer Flamme oder mit einem glühenden Körper alles Jod in Dampfform abgeschieden wird, gemäss der thermochemischen Gleichung

$$2HJ + O = H_2O\ (\text{Dampf}) + 2J \ .\ .\ (+ 69{,}2\ \text{Cal.})$$

Ebenso wird aus Bromwasserstoffgas durch Sauerstoff, bei einer Temperatur von etwa 500^0 (bei welcher weder HBr noch Wasser eine Dissociation erleiden, alles Brom (unter Bildung von Wasserdampf) ausgeschieden.

Weit schwieriger, entsprechend der geringen Differenz der Bildungswärmen, findet die Einwirkung von Sauerstoff auf Chlorwasserstoff statt

$$2HCl + O = H_2O + 2Cl \ .\ .\ .\ (+ 13{,}2\ \text{Cal.})$$

Leitet man ein Gemenge von Chlorwasserstoff und Sauerstoff durch eine zur hellen Rothgluth erhitzte Röhre, so findet nur eine theilweise Umsetzung in freies Chlor und Wasserdampf statt. Es erklärt sich dies daraus, dass das Wasser schon unter 1000^0 eine beginnende Zersetzung erleidet, der Chlorwasserstoff aber erst bei 1500^0 (s. Seite 58). Das bei der Reactionstemperatur entstehende Wasser wird daher theilweise in Sauerstoff und Wasserstoff zerlegt, welch letzterer sich mit dem Chlor verbindet. Umgekehrt wird daher auch beim Durchleiten von Wasserdampf und Chlor durch eine rothglühende Röhre Chlorwasserstoff und Sauerstoff gebildet. Beide Reactionen verlaufen aber nur unvollständig und begrenzen sich gegenseitig (*inverse Reactionen*).

Etwas verschieden ist das Verhalten des Sauerstoffs gegen die Halogenwasserstoffe in wässeriger Lösung, und umgekehrt der Halogene gegen flüssiges Wasser. Zur Ableitung desselben nach dem Satze der grössten Wärmeentwickelung muss man die Lösungswärme der Halogenwasserstoffe in Wasser in Betracht ziehen. Dieselbe entspricht den Symbolen

$$(HCl,Aq) = 17{,}3 \quad (HBr,Aq) = 19{,}9 \quad (HJ, Aq) = 19{,}2.$$

Die Bildungswärme der Halogenwasserstoffe aus den Elementen in verdünnter wässeriger Lösung beträgt daher:

$$(H,Cl,Aq) = 39{,}3 \quad (H,Br,Aq) = 28{,}3 \quad (H,J,Aq) = 13{,}2.$$

Entsprechend dieser Bildungswärmen, wird aus wässeriger Jodwasserstoffsäure durch den Sauerstoff der Luft schon bei mittlerer Temperatur (namentlich im Sonnenlicht) allmählig unter Bildung von Wasser Jod abgeschieden (s. Seite 56), — gemäss der thermochemischen Gleichung

$$2(HJAq) + O = H_2O\ \text{flüssig} + 2J \ .\ .\ .\ (+ 41{,}9\ \text{Cal.})$$

Umgekehrt, vermag Jod auf Wasser nicht einzuwirken. Dagegen kann

Sauerstoff auf wässerige Chlorwasserstoffsäure nicht einwirken, während umgekehrt Wasser durch Chlor allmählig in HCl-Säure und Sauerstoff zerlegt wird (s. Seite 42), entsprechend der Gleichung

$$H_2O \text{ flüssig} + 2Cl = 2(HClAq) + O \ldots (+ 10{,}3 \text{ Cal.})$$

Brom steht in seinem Verhalten gegen Wasser, entsprechend der Bildungswärme des Bromwasserstoffs, in der Mitte zwischen Chlor und Jod (s. Seite 58).

Zur weiteren Illustrirung dieser interessanten Verhältnisse sei hier die Bildung von Jodwasserstoff durch Einwirkung von Jod auf Schwefelwasserstoff (s. S. 55) betrachtet. Da die Bildungswärme von 2HJ-Gas (— 12,0) kleiner ist als die von H_2S-Gas (+ 4,5), so kann Jod auf gasförmigen Schwefelwasserstoff nicht einwirken:

$$H_2S + J = 2HJ + S \ldots (- 7{,}5 \text{ Cal.})$$

Anders ist aber das Verhalten bei Gegenwart von Wasser. Es entsteht dann wässerige HJ-Säure, deren Bildungswärme (2×13,2 Cal.) grösser ist als die Bildungswärme des H_2S-Wassers (9,2 Cal.):

$$H_2SAq + 2J = 2HJAq + S \ldots (+ 17{,}2 \text{ Cal.})$$

Bei Anwendung von wenig Wasser ist die Umwandlung nur eine unvollständige.

Verbindungen der Halogene unter einander.

Die Halogene vereinigen sich unter einander zu chemischen Verbindungen, welche jedoch, wie die meisten Verbindungen chemisch ähnlicher Elemente, wenig beständig sind.

Durch Ueberleiten von Chlor über trockenes Jod erhält man, bei überschüssigem Jod, Einfach-Chlorjod, bei überschüssigem Chlor dagegen Dreifach-Chlorjod.

Das **Einfach-Chlorjod** JCl bildet eine rothe krystallinische Masse, welche bei 24,7° schmilzt und bei etwas über 100° destillirt. Von Wasser wird es leicht zersetzt, unter Bildung von Jodsäure, Jod und HCl.

Das **Dreifach-Chlorjod** JCl_3 entsteht ebenfalls beim Vermischen von Jodsäure mit starker Chlorwasserstoffsäure und durch Einwirkung von PCl_5 auf J_2O_5. Es krystallisirt in langen gelben Nadeln und erleidet beim Erhitzen eine Zersetzung in JCl und Chlor (bei gewöhnlichem Druck beginnt die Dissociation schon bei 25°). In wenig Wasser löst es sich fast unverändert; durch grössere Mengen wird es theilweise, unter Bildung von Jodsäure und Chlorwasserstoff, zersetzt.

Das **Einfach-Bromjod** JBr, durch directe Vereinigung beider Elemente erhalten, bildet jodähnliche Krystalle, die gegen 30° schmelzen.

Das **Fünffach-Fluorjod** JFl_5 entsteht durch Einwirkung von Jod auf Fluorsilber und bildet eine farblose, stark rauchende Flüssigkeit.

Die Gewichtsverhältnisse bei der Vereinigung der Elemente. Das Gesetz der constanten Proportionen. Die atomistische Hypothese.

Wenn man in den von uns betrachteten Halogenwasserstoffen, wie auch in allen andern chemischen Verbindungen, die Quantität der Elemente bestimmt (nach Methoden, die in der analytischen Chemie dargelegt werden), so findet man, dass die Elemente stets nach denselben Gewichtsverhältnissen mit einander verbunden sind. *In jeder chemischen Verbindung sind die Gewichtsverhältnisse der in ihr enthaltenen Bestandtheile unabänderlich dieselben.* So weist die Analyse für die Halogenwasserstoffe folgende procentische Zusammensetzung nach:

H	5,0	H	2,7	H	1,2	H	0,8
Fl	95,0	Cl	97,3	Br	98,8	J	99,2
HFl	100,0	HCl	100,0	HBr	100,0	HJ	100,0.

Da die Erfahrung gezeigt hat, dass der Wasserstoff von allen Elementen in geringster Menge in Verbindungen eintritt, so nimmt man seine Menge als Verhältnisseinheit an und berechnet diejenigen Gewichtsmengen der Elemente, welche sich mit 1 Gewichtstheil Wasserstoff verbinden. Auf diese Weise findet man für die Halogene folgende Verhältnisszahlen:

H	1	H	1	H	1	H	1
Fl	19	Cl	35,37	Br	79,7	J	126,5
HFl	20	HCl	36,37	HBr	80,7	HJ	127,5.

Durch Versuche ist ferner die bemerkenswerthe Thatsache festgestellt worden, dass dieselben Gewichtsverhältnisse der Halogene sich auch bei der Verbindung derselben mit anderen Elementen erhalten. So verbinden sich 19 Th. Fluor mit folgenden Gewichtsmengen der Metalle:

23 Th. Na, 39 Th. K, 32,4 Th. Zn, 31,6 Th. Cu, 99,9 Th. Hg

und 35,37 Th. Chlor, 79,7 Th. Brom und 126,5 Th. Jod verbinden sich genau mit denselben Gewichtsmengen dieser Metalle.

Nehmen wir ein anderes Beispiel. Bringt man in die Lösung eines Quecksilberoxydsalzes Kupfer, so löst sich das Kupfer auf, während das Quecksilber sich ausscheidet, und zwar verdrängen 31,6 Theile Kupfer 99,9 Theile Quecksilber. Bringt man in die Lösung des so erhaltenen Kupfersalzes Zink, so löst sich wiederum das Zink auf unter Ausscheidung von Kupfer, und zwar scheiden 32,4 Th. Zink 31,6 Th. Kupfer aus. Das Zink verdrängt ferner aus den Säuren Wasserstoff: aus allen wird durch 32,4 Theile

Zink 1 Theil Wasserstoff ausgeschieden. In allen diesen Reactionen sehen wir dieselben Gewichtsmengen der Elemente auftreten.

Dies sind die merkwürdigen Thatsachen, welche durch den Versuch festgestellt worden sind. Gleichartige Thatsachen formulirt man in einer Regel; wenn eine Regel eine grosse Menge von Thatsachen umfasst, für alle gleichartigen gültig und durch Zahlen ausdrückbar ist, so nennt man sie ein Gesetz. Die oben dargelegten Thatsachen finden ihren Ausdruck in dem zuerst von Dalton aufgestellten empirischen Gesetz der constanten Proportionen, welches folgendermassen lautet: „Die Elemente vereinigen sich untereinander nach bestimmten Gewichtsverhältnissen, und zwar erhalten sich die Gewichtsverhältnisse zweier Elemente auch in ihren Verbindungen mit andern Elementen."

Den Thatsachen liegen Ursachen zu Grunde. Die Ursache wird zuerst in Form einer Annahme oder Hypothese ausgedrückt. Wenn eine Hypothese eine grosse Menge von Thatsachen umfasst, wenn sie vielfach auch durch anderartige Erscheinungen bestätigt ist und einen hohen Grad von Wahrscheinlichkeit erlangt hat, so heisst sie Theorie.

Genügt eine Hypothese vollständig allen Wahrnehmungen, auf welche sie Bezug hat, so wird sie zu einer Thatsache, zu deren weiterer Erklärung eine neue Hypothese nöthig sein kann. Umgekehrt kann etwas, was lange für thatsächlich galt, oder eine Theorie, sich als irrthümlich erweisen, wenn sie mit neuen Wahrnehmungen nicht mehr vereinbar ist. Hypothese und das, was wir eine Thatsache nennen, unterscheiden sich wesentlich nur durch den verschiedenen Grad von Wahrscheinlichkeit. Wenn wir z. B. einen Gesichtseindruck empfinden, machen wir die Hypothese, dass derselbe durch einen äussern Vorgang verursacht ist, von dessen Realität (im Unterschiede von subjectiven Empfindungen) wir uns nur durch wiederholte Wahrnehmungen vergewissern können. Die Hypothese von der Drehung der Erde, welche anfangs nur als eine zur Vereinfachung der Rechnung geeignete, unwahrscheinliche Annahme aufgestellt wurde, ist zur Thatsache geworden; ebenso ging es mit der Verbrennungstheorie von Lavoisier. Aehnlich dürfte es sich auch mit der Annahme der Atome verhalten — sei es dass man dieselben als materielle Theilchen oder als Aetherwirbel auffasst.

Das Gesetz der constanten Proportionen findet seine einfachste Erklärung in der Hypothese von der Existenz der Atome. Griechische Philosophen schon muthmassten, dass die Substanz aus untheilbaren kleinsten Theilchen — Atomen (von α, privativum, und τομος, theilbar) bestehe.

Diese aprioristische Annahme wurde in der Folge vielfach entwickelt, aber erst Dalton (1804) gab ihr eine factische Begründung, indem er sie zur Erklärung des Gesetzes der constanten

Proportionen anwandte. Nach der atomistischen Anschauung besteht die Substanz aus äusserst kleinen (aber nicht unendlich kleinen) Theilchen, Atomen, die weder mechanisch noch chemisch weiter theilbar sind. Die Atome der verschiedenen Elemente besitzen verschiedene Gewichte, alle Atome aber eines Elementes haben dasselbe absolute Gewicht und sind einander gleich. Durch Aneinanderlagerung der elementaren Atome entstehen die kleinsten Theilchen der zusammengesetzten Körper. Auf Grund dieser Vorstellungen erklärt sich das Gesetz der constanten Proportionen sehr einfach; es wird begreiflich, dass die Mengen der Bestandtheile eines zusammengesetzten Körpers constant sein müssen, und dass die relativen Gewichtsmengen der Elemente, da sie die relativen Gewichte der Atome ausdrücken, in allen ihren Verbindungen dieselben sein müssen.

Bisher sind durch chemische Untersuchungen nur die relativen Atomgewichte der Elemente festgestellt worden, wobei die Wasserstoffatome, da sie das geringste Gewicht besitzen, als Einheit angenommen werden. Die Kenntniss der absoluten Atomgewichte ist für chemische Betrachtungen bis jetzt unwesentlich. Verschiedene physikalische Erscheinungen gestatten indessen schon jetzt mit bedeutend angenäherter Genauigkeit die absolute Atomgrösse festzustellen. Sehr verschiedenartige Betrachtungen führen zu dem gleichen Schlusse, dass die Atome nicht kleiner sein können, als der fünfzig-millionste Theil eines Millimeters (Thomson). Genauer lässt sich bei den Gasen der Durchmesser der Molecüle bestimmen; derselbe ist beim Wasserstoff $H_2 = 4$, beim Stickstoff $N_2 = 3$, beim Sauerstoff $O_2 = 7$ zehn-millionstel Millimeter gefunden worden.

Wenn man die Annahme macht, dass in den oben betrachteten Halogenwasserstoff-Verbindungen ein Atom Wasserstoff mit je einem Halogenatome verbunden ist, so folgt daraus, dass die gefundenen Verhältnisszahlen die relativen Atomgewichte der Halogene ausdrücken. Diese Annahme erscheint jedoch fraglich, in Anbetracht der complicirteren Verhältnisse, die bei der Vereinigung der Elemente stattfinden können. Die Beobachtung zeigt nämlich, dass sehr häufig zwei Elemente sich nicht nur in einem Verhältnisse, sondern auch in mehreren mit einander verbinden. So z. B. vereinigen sich 35,37 Theile Chlor nicht nur mit 31,6 Theilen Kupfer und 99,9 Theilen Quecksilber, sondern auch mit 63,2 Theilen Kupfer und 199,8 Theilen Quecksilber. Ein Gewichtstheil Wasserstoff verbindet sich mit 8 Th. (oder genauer mit 7,98) Sauerstoff zu Wasser und mit 16 Theilen Sauerstoff zu sog. Wasserstoffhyperoxyd; ferner mit 16 und 32 Theilen Schwefel. Der Sauerstoff bildet mit dem Stickstoff fünf verschiedene Verbindungen nach folgenden Gewichtsverhältnissen:

	Stickstoff	Sauerstoff	
Stickstoffoxydul	14 Th.	8 Th.	$= 1 \times 8$
Stickstoffoxyd	14 „	16 „	$= 2 \times 8$
Salpetrigsäure-Anhydrid	14 „	24 „	$= 3 \times 8$
Stickstoffdioxyd	14 „	32 „	$= 4 \times 8$
Salpetersäure-Anhydrid	14 „	40 „	$= 5 \times 8$.

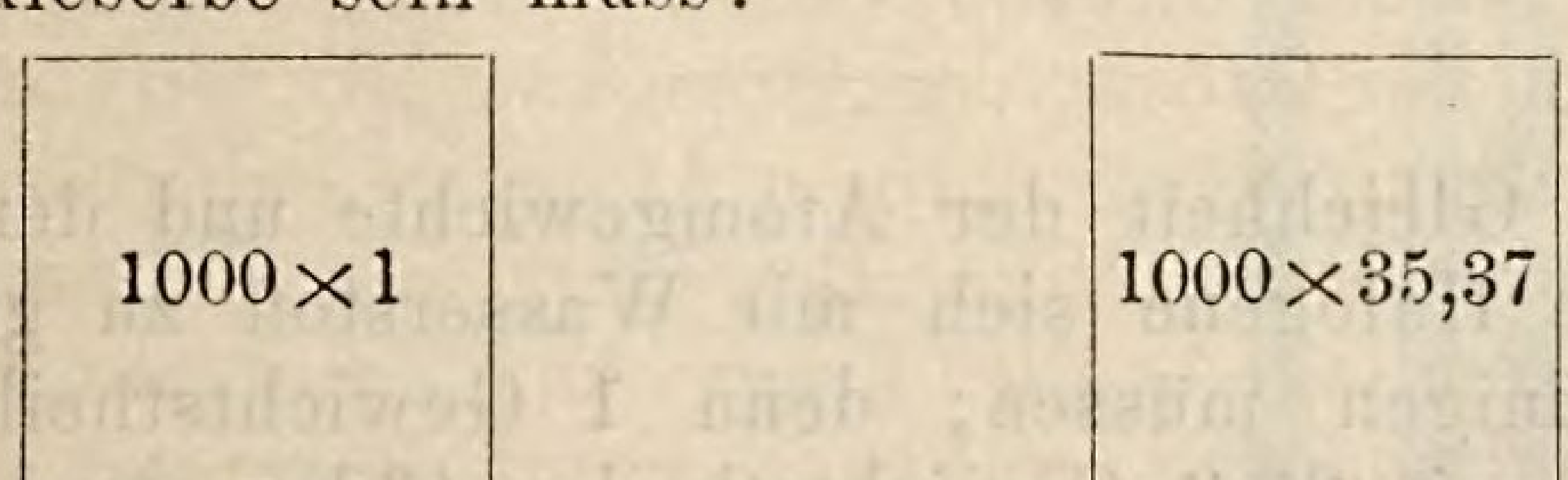
Aehnliche Verhältnisse beobachtet man bei der Verbindung vieler anderer Elemente. Demnach verbinden sich die Elemente unter einander nach mehreren Gewichtsverhältnissen. Wie aber aus den angeführten Beispielen ersichtlich, stehen die verschiedenen Mengen eines der Elemente (berechnet auf dieselbe Menge des anderen Elementes) in einem einfachen Verhältniss zu einander; sie sind meist Multipla der kleinsten Menge. Diese Thatsachen finden ihren Ausdruck in dem Gesetz der multiplen Proportionen, welches eine wesentliche Erweiterung des Gesetzes der constanten Proportionen bildet; dasselbe wurde ebenfalls von Dalton (1807) aufgestellt. Auf Grund der atomistischen Anschauung erklären sich diese Thatsachen daraus, dass die Elemente sich mit einander nicht nur zu je einem Atome, sondern auch in verschiedenen Mengen derselben vereinigen können. Dadurch wird aber die Aufgabe, die relativen Atomgewichte der Elemente zu bestimmen, bedeutend complicirt, da dieselben in directer Abhängigkeit stehen von der in einer Verbindung anzunehmenden Anzahl der Atome. Wenn z. B. im Wasser 1 Atom Wasserstoff mit 1 Atom Sauerstoff verbunden ist, so wäre das Atomgewicht des Sauerstoffs = 8 (das Atomgewicht des Wasserstoffs als Einheit gesetzt). Es ist aber ebenso gut möglich, dass das Wasser aus 2 Atomen Wasserstoff und aus 1 Atom Sauerstoff, oder aber aus 1 Atom Wasserstoff und 2 Atomen Sauerstoff besteht etc.; im ersteren Falle wäre das Atomgewicht des Sauerstoffs = 16, im letzteren aber = 4. Die Ergebnisse der Analyse bieten nichts Positives zur Lösung dieser Zweifel. In dieser Lage befand sich die Frage nach der Grösse der Atomgewichte vor etwa 30 Jahren. Bei der Feststellung der richtigen Atomgewichtsgrössen liess man sich durch verschiedenartige Betrachtungen leiten, hatte aber keine feste Grundlage. Die Frage kann nur auf Grund neuer factischer Anhaltspunkte gelöst werden; in erster Linie dienen dazu die specifischen Gewichte der chemischen Körper in Gas oder Dampfform.

Die Gasdichten der Körper. Die Volumverhältnisse bei der Vereinigung der Gase. Die atomistische Moleculartheorie.

Die halogenen Elemente Fluor, Chlor, Brom und Jod vereinigen sich mit Wasserstoff nur in einem Verhältnisse. Es ist daher die Annahme, dass in den Halogenwasserstoffen 1 Atom Wasserstoff mit 1 Atom des Halogens verbunden ist, die einfachste und daher wahrscheinlichste. Alsdann werden ihre aus der Analyse abgeleiteten Verhältnissgewichte direct ihre relativen Atomgewichte ausdrücken. Vergleicht man nun diese Atomzahlen (auf Wasserstoff = 1 bezogen, S. 63) mit den Zahlen, die ihre Gasdichten (ebenfalls auf Wasserstoff = 1 bezogen, Seite 47), ausdrücken, so findet man das überraschende Ergebniss, dass beide Zahlreihen identisch sind:

Elemente	Gasdichten Luft = 1	Gasdichten Wassersoff = 1	Atomgewichte
Wasserstoff	0,0692	1	1
Fluor	(1,31)	(19)	19
Chlor	2,45	35,37	35,37
Brom	5,52	79,7	79,7
Jod	8,75	126,5	126,5

Aus dieser Gleichheit der Atom-(Verbindungs-)Gewichte mit den Gasdichten folgt der zwingende Schluss, dass *in gleichen Volumen dieser elementaren Gase die gleiche Anzahl von Atomen enthalten ist.* In der That, wenn in einem Volum Wasserstoff z. B. 1000 Atome Wasserstoff enthalten sind, die 1000 Gewichtseinheiten wiegen, und im gleichen Volum Chlor sich ebenfalls 1000 Atome Chlor befinden, die 1000 × 35,37 Gewichtseinheiten wiegen, — so ist es offenbar, dass die Relation zwischen den Atomgewichten und die Relation zwischen den Gasdichten (den Gewichten gleicher Gasvolume) dieselbe sein muss:



1 Volum Wasserstoff 1 Volum Chlor.

Diese Beziehungen können durch folgende Regel ausgedrückt werden: „Die Atomgewichte der halogenen Elemente sind den Gasdichten proportional oder gleich — wenn sie auf dieselbe Einheit bezogen werden.“ Einer zu voreiligen Ver-

allgemeinerung nachgebend, folgerte man fälschlich dasselbe für alle Elemente.

Zu einem ganz ähnlichen, aber viel allgemeinern Schlusse gelangt man auch durch die Betrachtung der physikalischen Eigenschaften der Gase oder Dämpfe. Das gleiche Verhalten derselben gegen den Druck (Gesetz von Boyle und Mariotte), ihre gleiche Ausdehnbarkeit durch die Wärme (Gesetz von Carles und Dalton, gew. Gesetz von Gay-Lussac genannt) — erscheinen nur bei folgenden Annahmen begreiflich. Die Gase bestehen aus kleinen Substanztheilchen, welche durch gleiche, im Verhältniss zu den Theilchen sehr grosse Entfernungen getrennt sind (die Abstände der Centren sind gleich und erleiden gleiche Veränderungen). Es folgt hieraus unmittelbar, dass *in gleichen Volumen aller Gase* (bei gleicher Temperatur und gleichem Druck) *gleichviel Theilchen enthalten sind.* Die kinetische Gastheorie, welche auf diesen Annahmen beruht, erklärt das gleiche Verhalten der Gase aus der gleichen lebendigen Kraft der kleinsten Gastheilchen.

Aus dem Satze, dass in gleichen Volumen gleichviel Gastheilchen enthalten sind, ergiebt sich unmittelbar, dass ihre relativen Gewichte den Volumgewichten oder Gasdichten proportional sind und dass durch die Bestimmung der letzteren auch die ersteren gegeben sind. In welchem Verhältnisse diese kleinsten Gastheilchen (Molecüle genannt) zu den chemisch kleinsten Theilchen (den Atomen) stehen, bleibt vorerst unentschieden und ergiebt sich erst aus der Vergleichung der Volumverhältnisse, nach denen sich die Körper verbinden (S. 72). Es ist jedoch schon jetzt ersichtlich, dass, wenigstens bei den zusammengesetzten Körpern, die kleinsten Gastheilchen Summen von Atomen sein müssen, da dieselben ja aus Atomcomplexen bestehen.

Aus der Gleichheit der Atomgewichte und der Gasdichten folgt, dass die Halogene sich mit Wasserstoff zu gleichen Gasvolumen vereinigen müssen; denn 1 Gewichtstheil Wasserstoff verbindet sich mit 35,3 Gewichtstheilen Chlor etc., und die Gewichte gleicher Gasvolume stehen in demselben Verhältnisse. Ferner: 1 Theil Wasserstoff und 35,3 Theile Chlor geben 36,3 Theile Chlorwasserstoff; ein Volum HCl wiegt aber 18,1 ($H = 1$, S. 48), mithin erfüllen 36,3 Theile Chlorwasserstoff 2 Volume. Demnach geben gleiche Volume Wasserstoff und Chlor das dop-

pelte Volum Chlorwasserstoff, oder, wie es gewöhnlich ausgedrückt wird, 1 Vol. Wasserstoff und 1 Vol. Chlor geben 2 Volumina HCl. In gleicher Weise lässt sich ableiten, dass 1 Vol. Wasserstoff und 1 Vol. Bromdampf 2 Volume HBr, 1 Vol. Wasserstoff und 1 Vol. Joddampf 2 Vol. HJ geben.

Diese Schlussfolgerungen werden durch folgende Versuche bestätigt:

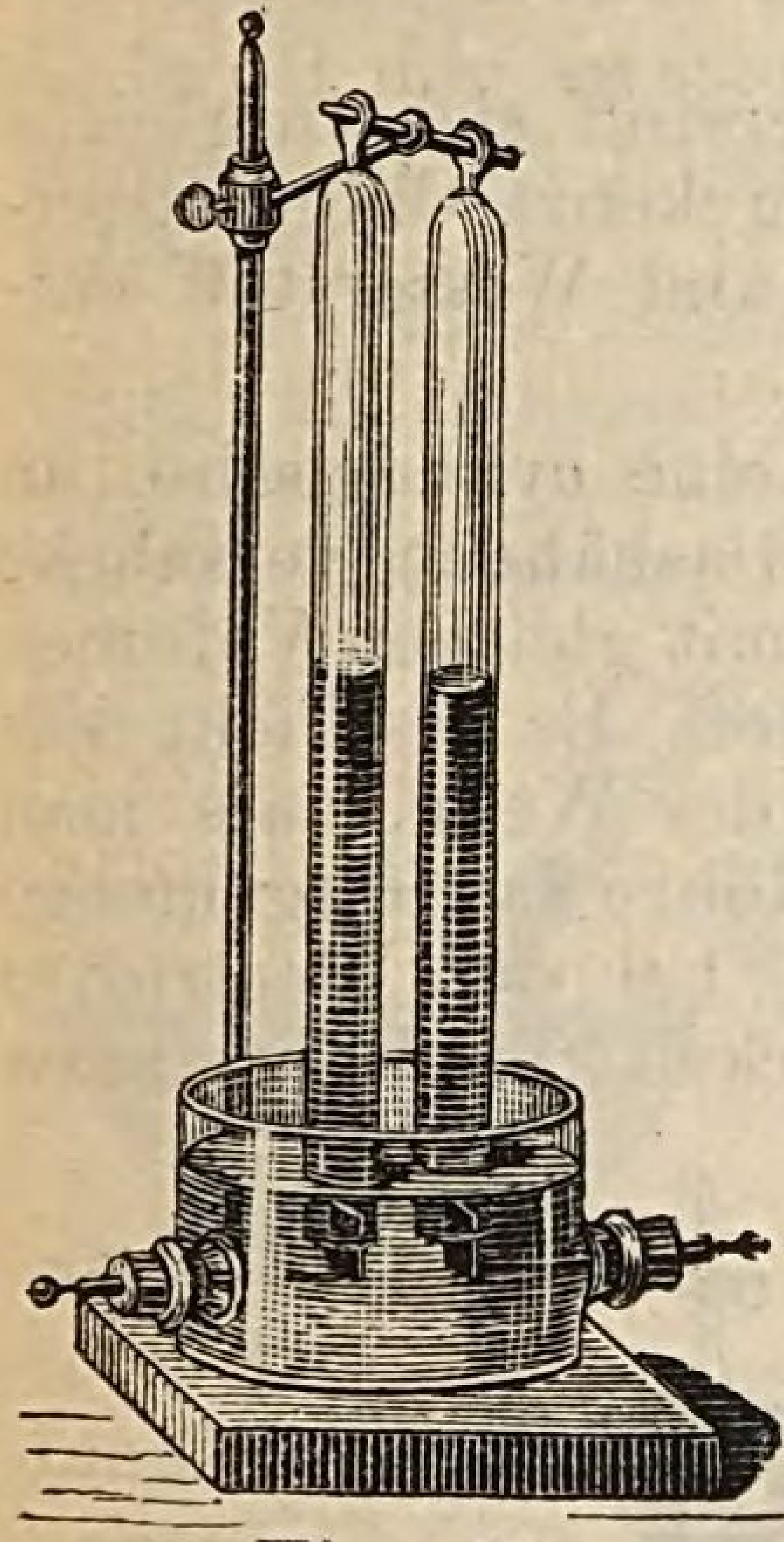


Fig. 46.

1) Man zersetzt die concentrirte wässerige Lösung von Chlorwasserstoffsäure durch Einwirkung des galvanischen Stroms und fängt das an den verschiedenen Polen ausgeschiedene Chlor- und Wasserstoffgas getrennt auf. Die Electrolyse kann in einem gewöhnlichen Voltameter ausgeführt werden (Fig. 46). Geeigneter dazu ist der Apparat von Hofmann (Fig. 47). Zwei cylindrische Glasröhren, die an ihren oberen Enden mit Hähnen versehen sind, sind am unteren Ende mit einander und mit einer Trichterröhre verbunden; letztere dient dazu, um den Apparat mit Flüssigkeit zu füllen, wie auch um durch weiteres Nachgiessen die angesammelten Gase aus den Schenkelröhren austreten zu lassen. Die Platinelectroden sind im untern Theile der beiden Röhren eingeschmolzen. Bei einer anderen Einrichtung des Hofmann'schen Apparates (Fig. 48, S. 70) werden die Electroden vermittelst Kautschukstöpsel eingesetzt. Wenn die sich aus-

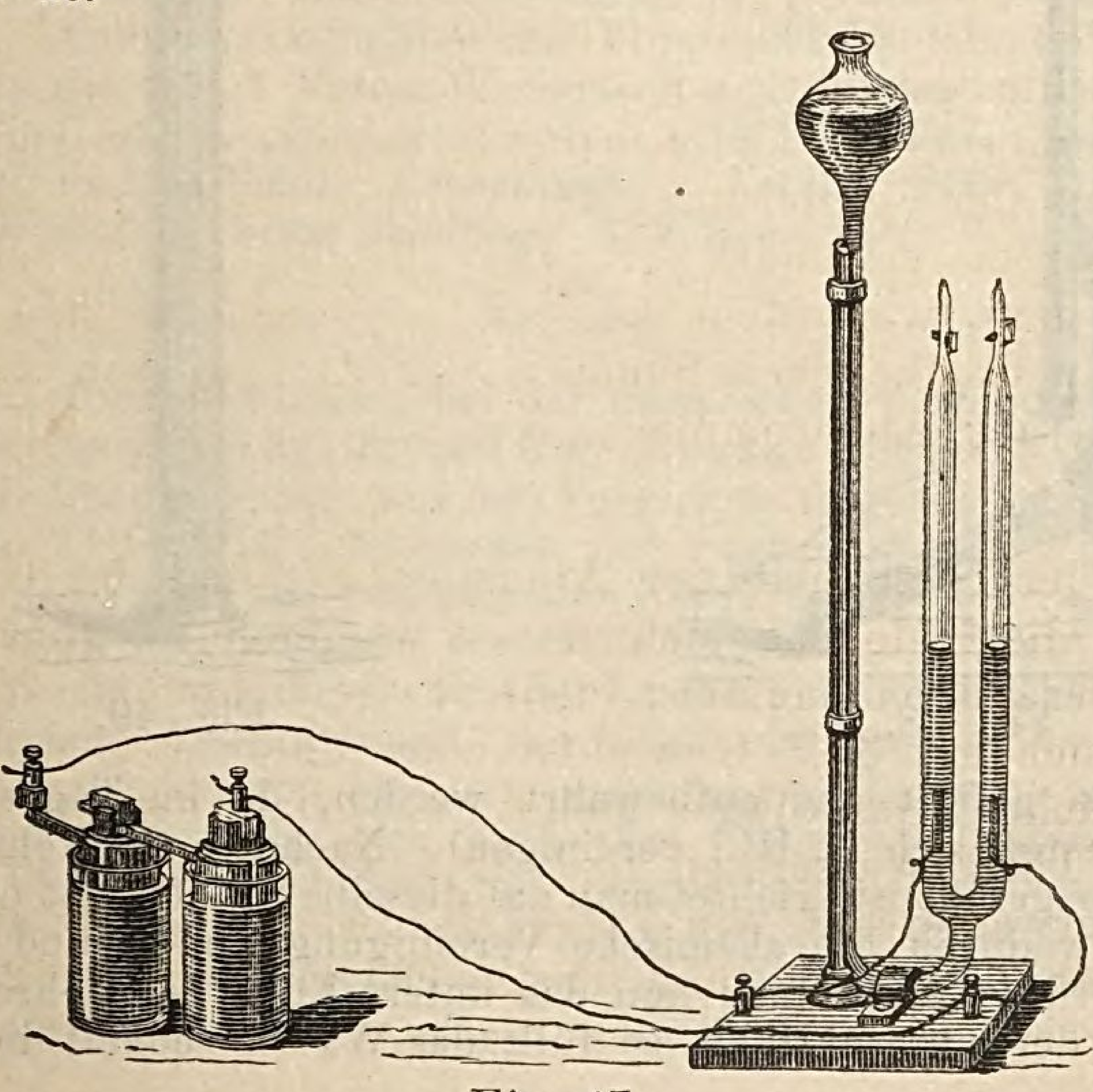


Fig. 47.

scheidenden Gase (im gegebenen Falle das Chlor) auf Platin einwirken, so wendet man Kohlenelectroden an.

Zur Electrolyse des Chlorwasserstoffs füllt man den Apparat mit concentrirter Salzsäure, die mit 10 Volumen gesättigter Kochsalzlösung versetzt ist, schliesst alsdann die oberen Glashähne und verbindet die Electroden mit den Polen der galvanischen Batterie. Alsbald scheiden sich in beiden Röhren Gase aus, und zwar zu gleichen Volumen; das am positiven Pol ausgeschiedene Gas erweist sich als Chlor, das andere, brennbare, ist Wasserstoff.

Es zeigt dieser Versuch, dass der Chlorwasserstoff sich in gleiche Volume Chlor und Wasserstoff zerlegt. Dass umgekehrt Chlorwasserstoff durch Vereinigung gleicher Volume Chlor und Wasserstoff entsteht, erhellt aus folgendem Versuche:

2) Man füllt eine cylindrische, an beiden Enden mit Glashähnen versehene Glasröhre (Fig. 49) mit gleichen Volumen Chlor und Wasserstoff. Es geschieht dies am bequemsten in der Weise, dass man durch die trockene Röhre das Gasgemenge leitet, welches sich bei der Electrolyse der Salzsäure entwickelt (die Röhre muss

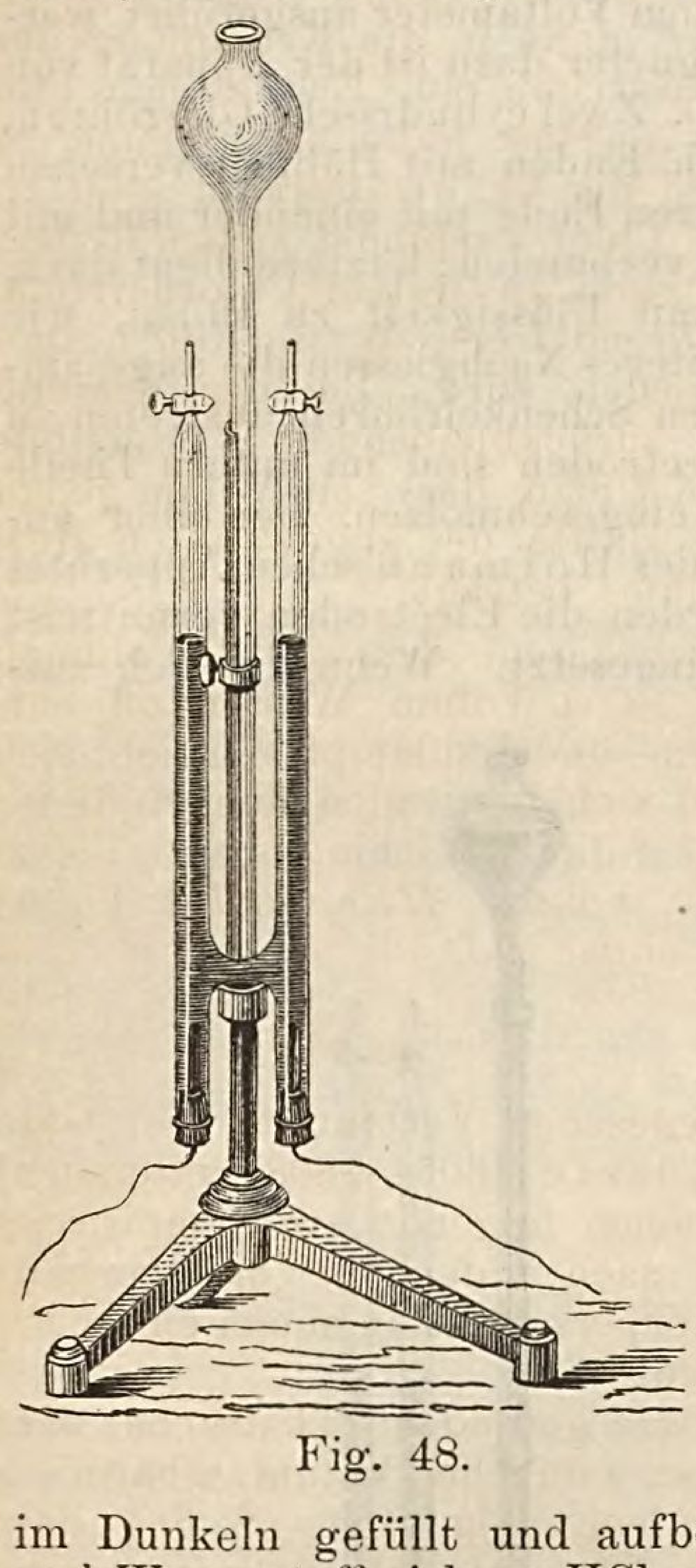


Fig. 48.

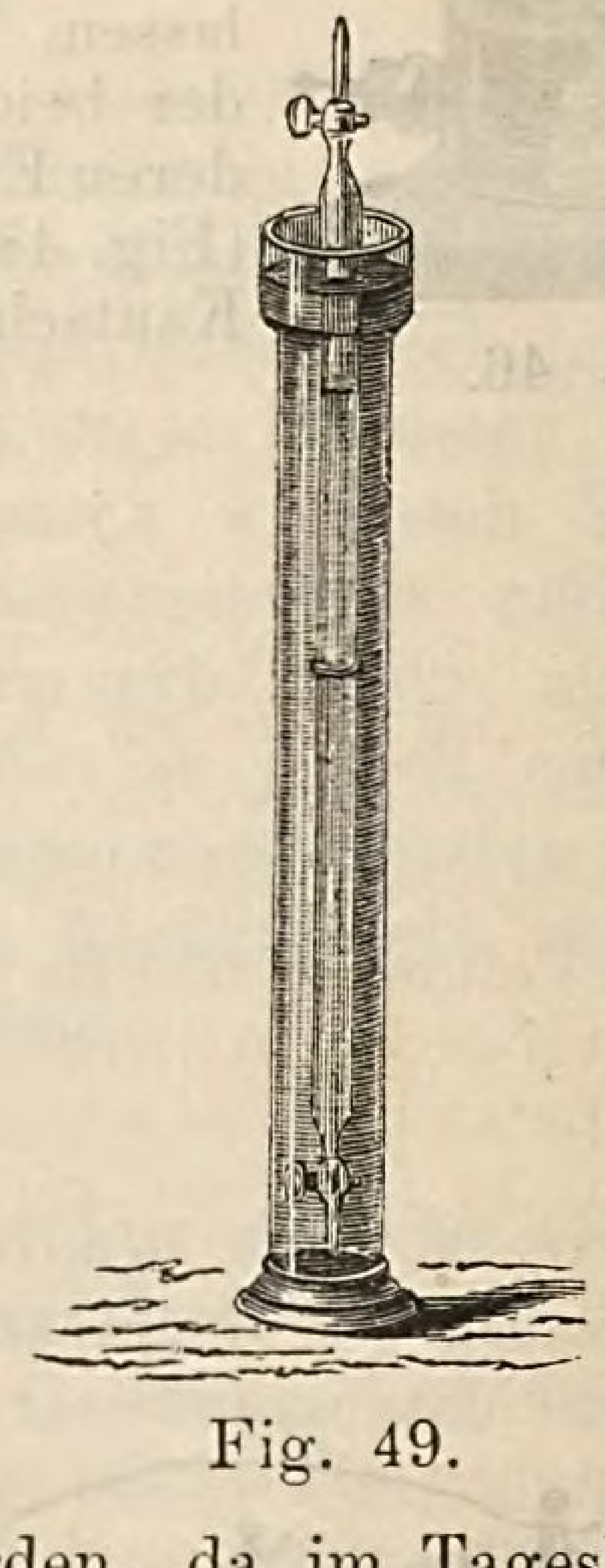


Fig. 49.

im Dunkeln gefüllt und aufbewahrt werden, da im Tageslicht Chlor und Wasserstoff sich zu HCl vereinigen). Nachdem die Röhre mit dem Gasgemenge gefüllt ist, richtet man auf dieselbe Sonnenlicht oder Magnesiumlicht, wodurch die chemische Vereinigung von H und Cl zu HCl bewirkt wird. Taucht man nun das untere Ende der Röhre in Wasser und öffnet den untern Hahn, so füllt das Wasser schnell die Röhre an,

indem es den gebildeten Chlorwasserstoff auflöst; aller Wasserstoff und alles Chlor sind verschwunden.

3) Eine Abänderung dieses Versuches belehrt uns über das Verhältniss des Volumens des Chlorwasserstoffgases zu den Volumen seiner Bestandtheile. Oeffnet man die mit gleichen Volumen Chlor und Wasserstoff gefüllte Röhre nach der Explosion unter Quecksilber, so bemerkt man keine Volumveränderung, obgleich das Gemenge von Chlor und Wasserstoff in Chlorwasserstoff verwandelt ist. Es folgt daraus, dass ein Gemenge von gleichen Volumen Chlor und Wasserstoff dasselbe Volumen Chlorwasserstoff liefert, oder, wie es gewöhnlich ausgedrückt wird, *1 Volum Chlor und 1 Volum Wasserstoff geben 2 Volume Chlorwasserstoff*.

Derselbe Schluss lässt sich auch durch folgenden Versuch bestätigen. In eine gebogene, mit Quecksilber gefüllte Röhre (Fig. 50) leitet man trockenen Chlorwasserstoff und führt dann in die Krümmung des oberen Theiles der Röhre ein Stückchen Natrium ein. Erhitzt man nun das Natrium mit einer Flamme, so wird der Chlorwasserstoff zersetzt, das Chlor verbindet sich mit dem Natrium zu festem Chlornatrium, während freier Wasserstoff ausgeschieden wird. Bei der Messung des zurückbleibenden Wasserstoffs findet man, dass sein Volum genau die Hälfte des angewandten HCl-Volums beträgt.

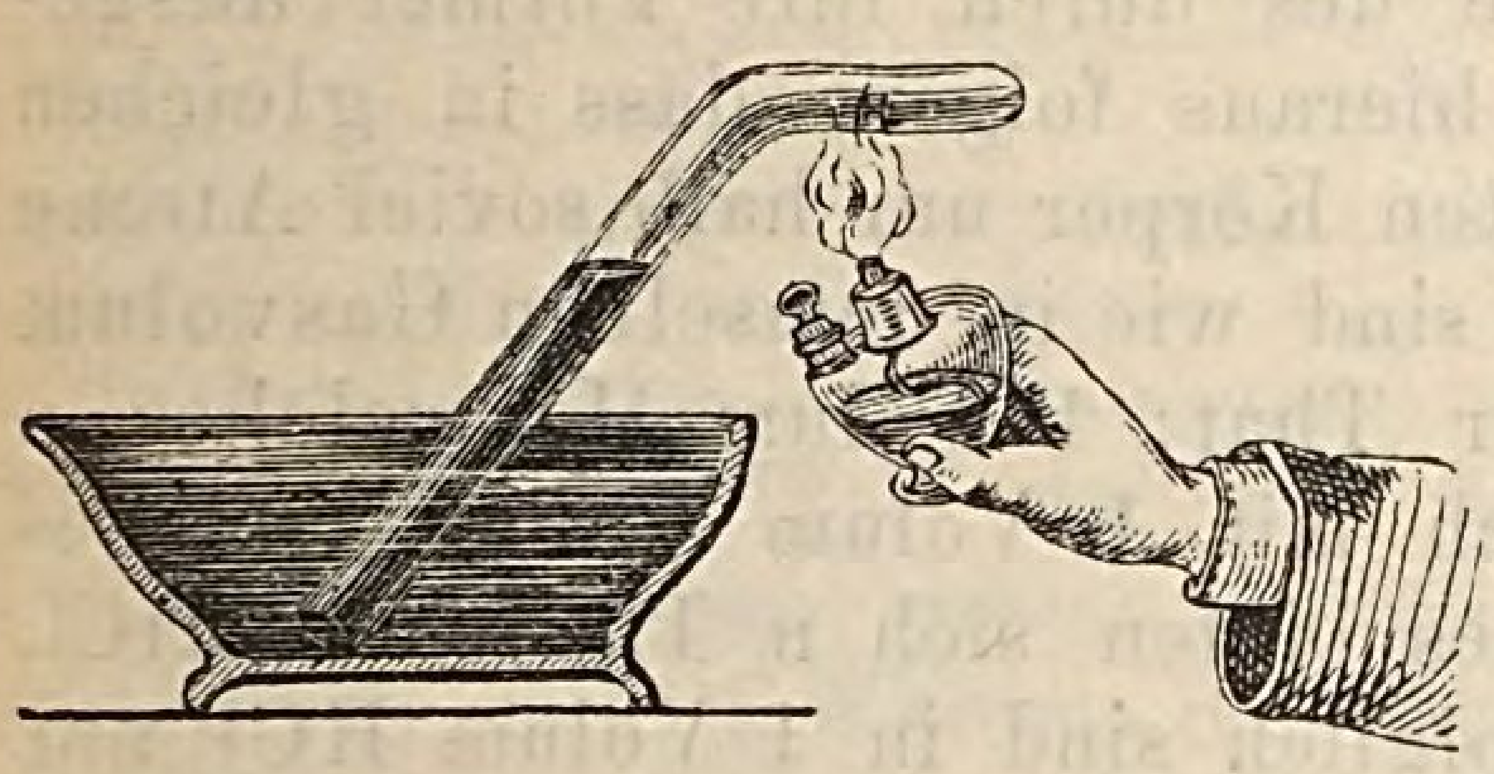


Fig. 50.

Auf dieselbe Weise lässt sich nachweisen, dass in 2 Volumen Bromwasserstoff- und Jodwasserstoffgas je 1 Volum Wasserstoff enthalten ist. Aus den Gasdichten des Brom- und Joddampfes ergiebt sich ferner, dass die mit 1 Volum Wasserstoff sich bindenden Mengen dieser Elemente in Gasform ebenfalls 1 Volum erfüllen. Mithin geben *1 Volum Wasserstoff und 1 Volum Bromdampf 2 Volume HBr*, *und 1 Volum Wasserstoff und 1 Volum Joddampf 2 Volume HJ*.

Die Volumverhältnisse bei der chemischen Verbindung der Gase sind zuerst von Humboldt und Gay-Lussac (1805—1808) untersucht worden. Letzterer leitete aus den Versuchen folgende zwei empirische Gesetze ab: 1) Die Gase vereinigen sich nach einfachen Volumverhältnissen; 2) das Volum des resultirenden Körpers steht in einem einfachen Verhältnisse zu den Volumen der Bestandtheile.

Vergleicht man diese von Gay-Lussac gefundene Thatsache, dass bei chemischen Vereinigungen der Gase einfache Volumverhältnisse stattfinden, mit der von Dalton gefundenen Thatsache (S. 63), dass die Gewichtsmengen der sich bindenden Elemente ebenfalls in einem einfachen Verhältnisse stehen, und nimmt man die atomistische Constitution der Substanz an — so ergiebt sich, dass die Anzahlen der in gleichen Volumen der verschiedenen Gase enthaltenen kleinsten Gastheilchen (der Molecüle) in einem einfachen Verhältniss zu einander

stehen müssen; die *einfachste Annahme* aber wäre, dass *diese Anzahlen von Gastheilchen in gleichen Volumen aller Gase gleich sind.* Diese wichtigen Schlussfolgerungen wurden schon von Avogadro 1811 und von Ampère 1814 gezogen.

Wie Seite 68 abgeleitet und durch die angeführten Versuche bestätigt wird, erfüllen die durch die chemischen Formeln HCl, HBr, HJ ausgedrückten Gewichtsmengen der Halogenwasserstoffe (wie überhaupt aller flüchtigen Verbindungen) in Gasform ein doppelt so grosses Volum als 1 Gewichtstheil Wasserstoff (H) oder 35,37 Th. Chlor (Cl), 79,7 Th. Brom (Br), 126,5 Th. Jod (J). Während die Gasdichten der Elemente ihren Atomgewichten gleich sind (Seite 67), betragen mithin die Gasdichten der zusammengesetzten Körper nur die Hälfte des durch ihre Formel ausgedrückten Gewichts. Es würde hieraus folgen, dass in gleichen Gasvolumen der zusammengesetzten Körper nur halb soviel Atome oder kleinste Theilchen enthalten sind wie in demselben Gasvolum der elementaren Körper. In der That: 1 Volum H, welches n Atome H enthält, verbindet sich mit 1 Volum Chlor, welches ebenfalls n Atome Cl enthält; es bilden sich n Theilchen HCl, welche 2 Volume erfüllen, — folglich sind in 1 Volum HCl nur $\frac{n}{2}$ Theilchen HCl enthalten:

$$\underset{\text{1 Volum}}{nHCl} + \underset{\text{1 Volum}}{nCl} = \underset{\text{2 Volume.}}{nHCl}$$

Dieser Schluss widerspricht aber dem aus den physikalischen Eigenschaften abgeleiteten allgemeinen Postulate (Seite 68), dass alle Gase, sowohl die einfachen als die zusammengesetzten, in gleichen Volumen die gleiche Menge kleinster Gastheilchen enthalten. Dieser Widerspruch, welcher lange Zeit die Einbürgerung der atomistischen Volumtheorie in die chemische Wissenschaft verhinderte, wird nun sehr einfach durch folgende Annahme gelöst, welche schon im Jahre 1811 von Avogadro entwickelt wurde. Man muss zweierlei verschiedene Theilchen unterscheiden: die Molecüle (von molecula) und die Atome. In den Gasen sind die kleinsten discreten Theilchen nicht die Atome, sondern die Molecüle, welche aus mehreren Atomen bestehen. Dass die Molecüle der zusammengesetzten Körper aus Atomen bestehen, ist offenbar, da ja dieselben Atomaggregate darstellen; aber auch die elementaren Körper bilden im freien Zustande Molecüle, welche aus mehreren, gewöhnlich aus zwei Atomen bestehen. Die früher abgeleitete Regel (S. 67), dass in gleichen Gasvolumen der ha-

logenen Elemente die gleiche Anzahl Atome enthalten ist, muss daher folgendermassen formulirt werden: *in gleichen Volumen aller Gase befindet sich die gleiche Anzahl Molecüle* — Gesetz von Avogadro.

Der Process der Vereinigung des Wasserstoffs mit Chlor (und den andern Halogenen) ist daher folgendermassen aufzufassen: 1 Molecül Wasserstoff, welches aus 2 Atomen H besteht, wirkt auf 1 Molecül Chlor, das ebenfalls aus 2 Atomen Cl besteht, wobei zwei Molecüle Chlorwasserstoff gebildet werden:

$$H_2 + Cl_2 = 2HCl.$$

Dann wird es begreiflich, dass der Chlorwasserstoff im gleichen Volum ebensoviel Molecüle enthält wie Wasserstoff und Chlor, wie aus folgender Darstellung ersichtlich ist:

nH_2	+	nCl_2	=	$nHCl$	$nHCl$
1 Volum		1 Volum		2 Volume.	

In ähnlicher Weise geben 2 Volume Wasserstoff (2n Molecüle enthaltend) mit 1 Volum Sauerstoff (n Molecüle enthaltend) 2 Volume Wasserdampf — mithin 2n Molecüle Wasser H_2O. In 2n Molecülen H_2O sind 2n Atome Sauerstoff enthalten; demnach in n Molecülen Sauerstoff 2n Atome Sauerstoff — oder *ein Sauerstoffmolecül besteht aus 2 Atomen:*

nH_2					
	+	nO_2	geben	nH_2O	nH_2O
nH_2		1 Volum		2 Volume.	
2 Volume					

In derselben Weise lässt sich herleiten, dass das Stickstoffmolecül aus 2 Atomen Stickstoff (N_2), das Phosphormolecül aus 4 Atomen Phosphor (P_4) besteht u. s. w.

Dieses aus dem Gesetz von Avogadro sich ergebende eigenthümliche Resultat, dass die Molecüle der Elemente aus mehreren Atomen bestehen, wird durch viele andere thatsächliche Verhältnisse bestätigt, so z. B. durch die Existenz der allotropischen

Modificationen der Elemente (vgl. Ozon), durch die chemischen Reactionen (vgl. Wasserstoffhyperoxyd), durch die besondere Wirkung der Elemente im Entstehungsmomente. Wir sahen (Seite 43), dass der durch Chlor aus Wasser ausgeschiedene Sauerstoff viel energischer wirkt, als der freie Sauerstoff. Aehnlich wirken im *Entstehungsmomente* — *in statu nascendi* — auch andere Elemente, namentlich der Wasserstoff. Auf Grund der atomistisch-molecularen Anschauung erklärt sich dies sehr leicht. Die freien Elemente (ihre Molecüle) sind Verbindungen gleichartiger Atome, deren chemische Affinität mithin schon theilweise gesättigt ist. Im Augenblicke der Ausscheidung aber aus ihren Verbindungen treten die freien Atome auf, die, bevor sie sich zu Molecülen verbinden, energischer wirken müssen.

Alles im vorhergehenden Entwickelte lässt sich in folgende Sätze zusammenfassen:

„Alle Körper bestehen aus elementaren Atomen. Die Atome vereinigen sich zu Molecülen der einfachen und zusammengesetzten Körper. Die Molecüle sind die kleinsten im freien Zustande existirenden, discreten Substanztheilchen. In gleichen Volumen aller gas- und dampfförmigen Körper ist dieselbe Anzahl von Molecülen enthalten. Die Gasdichten stehen daher in demselben Verhältnisse zu einander wie die Moleculargewichte. Die Gasdichten werden gewöhnlich auf Wasserstoff = 1 bezogen, die Moleculargewichte dagegen auf $H_2 = 2$; es betragen daher die Gasdichten (die specifischen Gewichte der Gase) aller Körper die Hälfte ihrer Moleculargewichte. Die Atomgewichte werden auf Wasserstoff = 1 bezogen, — daher sind die Gasdichten der Elemente, deren Molecüle aus zwei Atomen bestehen, gleich den Atomgewichten:

Atome.	Molecüle.	Gasdichten.
H = 1	H_2 = 2	1
Cl = 35,37	Cl_2 = 70,74	35.37
Br = 79,7	Br_2 = 159,4	79,7
J = 126,5	J_2 = 253	126,5
	HCl = 36,37	18,18
	HBr = 80,7	40,3
	HJ = 127,5	63,7
O = 15,96	O_2 = 31,92	15,96
	H_2O = 17,9	8,9
N = 14	N_2 = 28	14
	H_3N = 17	8,5
P = 31	P_4 = 124	62
	H_3P = 34	17

Eine einfachere Ableitung, dass die Molecüle der Elemente aus zwei oder mehreren Atomen bestehen, ist folgende. Wir gehen von dem Gesetz von Avogadro aus, dass in gleichen Volumen aller Gase oder Dämpfe gleich viel Molecüle enthalten sind. Dieses Gesetz, oder vielmehr Hypothese, lässt sich zwar nicht, wie es versucht worden ist, mathematisch beweisen — ebenso wenig wie irgend eine andere Grundhypothese*), — aber es besitzt, als Grundlage der ganzen neueren mechanischen Gastheorie, einen hohen Grad von Wahrscheinlichkeit. Aus diesem Gesetz folgt nothwendig, dass die Moleculargewichte aller Körper den Gasdichten proportional sind. Auf Wasserstoff als Einheit bezogen, sind die empirischen Gasdichten von HCl — 18,18, von HBr = 40,3, von HJ = 63,7 etc. Die Analyse ergiebt aber, dass mit 1 Th. Wasserstoff im HCl 35,37 Th. Chlor, im HBr 79,7 Th. Brom, im HJ 126,5 Th. Jod verbunden sind. Da nun das Gewicht von einem Atom Wasserstoff = 1 gesetzt wird, und mit ihm 35,37 Th. Chlor verbunden sind, so muss das Gewicht von einem Molecül Chlorwasserstoff, als wenigstens aus einem Atom H und einem Atom Cl bestehend, wenigstens 36,37 betragen; es ist also doppelt so gross als die Gasdichte 18,18. Demnach müsssen *die Moleculargewichte auch aller andern Körper, da sie in demselben Verhältnisse stehen wie die Gasdichten, ebenfalls doppelt so gross sein, als die* (auf Wasserstoff als Einheit bezogenen) *Gasdichten.* Das Wasserstoffmolecül ist also = 2 und besteht aus zwei Atomen, da sein Atomgewicht = 1 gesetzt wird. Das Chlormolecül wiegt 70,74 Gewichtseinheiten und besteht aus zwei Atomen (Cl_2), wenn man annimmt, dass das Atomgewicht = 35,37. Es könnte aber sein Atomgewicht nur die Hälfte (oder ein anderes Submultiplum) von 35,37 betragen; alsdann bestände sein Molecül aus 4 Atomen Chlor (Cl_4 = 70,74, Cl = 17,68 gesetzt) und die Formel des Chlorwasserstoffs wäre HCl_2. Aus den Gasdichten der Elemente finden wir nur ihre Moleculargewichte. Ihre Atomgewichte erschliessen wir erst aus den Moleculargewichten ihrer Verbindungen, indem wir die *kleinste Menge des Elementes*, welche die Analyse *in dem Molecüle irgend einer Verbindung* nachweist, als *Atomgewicht* betrachten. So finden sich vom Chlor in einem Molecül irgend einer Verbindung desselben *nie* weniger als 35,3 Gewichtstheile. Dass die so abgeleiteten Maximalgrössen nicht zu gross gefunden sind, sondern dem wirklichen relativen Atomgewichte entsprechen, ergiebt sich erst aus der Uebereinstimmung dieser Zahlen mit den aus den specifischen Wärmen der Elemente abgeleiteten Atomzahlen. Die volle Gewissheit ihrer Richtigkeit aber erlangen wir erst aus dem Gesetz der Periodicität, das aus diesen Zahlen erschlossen wird.

Nimmt man 1 Atom Wasserstoff als Einheit des Gewichtes und Volumens an, so werden 2 Gewichtstheile Wasserstoff oder

*) Ein mathematischer Beweis ist nur auf Grund einer anderen allgemeinern quantitativen Hypothese (oder eines Axioms) möglich, die dann ihrerseits nicht beweisbar ist.

ein Moleculargewicht (H_2) 2 Volume erfüllen. Man sagt daher, obgleich ungenau, dass die Molecüle 2 Volume erfüllen und nennt die Molecularformeln zweivolumige Formeln. Das Volum der Molecüle und Atome ist uns aber unbekannt; wir wissen nur, dass in gleichen Gasvolumen gleich viele Molecüle enthalten sind.

Die Gesammtheit dieser aus factischen Verhältnissen zwingend abgeleiteten Annahmen und Schlussfolgerungen bildet die der jetzigen Chemie zu Grunde liegende atomistische Molecularlehre. Da diese Lehre vollständig die bei der Zusammenwirkung der chemischen Körper auftretenden quantitativen Erscheinungen erklärt, da sie vielfach durch ganz anderartige Erscheinungen bestätigt wird und einen hohen Grad von Wahrscheinlichkeit erreicht hat, so gebührt ihr mit Recht der Name einer Theorie (Seite 64).

Gruppe des Sauerstoffs.

Zu dieser Gruppe gehören die Elemente Sauerstoff, Schwefel, Selen und Tellur, welche ihrem chemischen Verhalten nach vollständig analog sind. Sie verbinden sich mit 2 Atomen Wasserstoff.

1. Sauerstoff.

$$O = 15{,}96 \qquad O_2 = 31{,}9$$

Der Sauerstoff (Oxygenium) ist das auf der Erde am meisten verbreitete Element. Im freien Zustande findet er sich in der Luft; in Verbindung mit Wasserstoff bildet er das Wasser. Er ist ein wesentlicher Bestandtheil der meisten mineralischen und organischen Körper.

Der Sauerstoff wurde zuerst fast gleichzeitig von Priestley in England (1774) und Scheele in Schweden (1775) als eigenthümlicher Stoff erkannt, aber erst Lavoisier in Frankreich klärte (1774—1781) die wichtige Rolle auf, welche dem Sauerstoff bei den Processen der Verbrennung, der Athmung und der Oxydation zukommt.

Darstellung. Man erhitzt rothes Quecksilberoxyd, eine Verbindung von Quecksilber mit Sauerstoff, in einer kleinen glä-

sernen Retorte; hierbei zersetzt sich das Oxyd in Quecksilber und gasförmigen Sauerstoff:

$$HgO = Hg + O.$$

Gewöhnlich wird im Laboratorium der Sauerstoff nach folgender Methode dargestellt. Man erhitzt Kaliumchlorat, eine Verbindung von Kalium, Chlor und Sauerstoff, in einer gläsernen Retorte (Fig. 51) oder in einem Kölbchen, wobei es sich in festes Chlorkalium und Sauerstoff zersetzt:

$$ClO_3K = KCl + 3O. *)$$

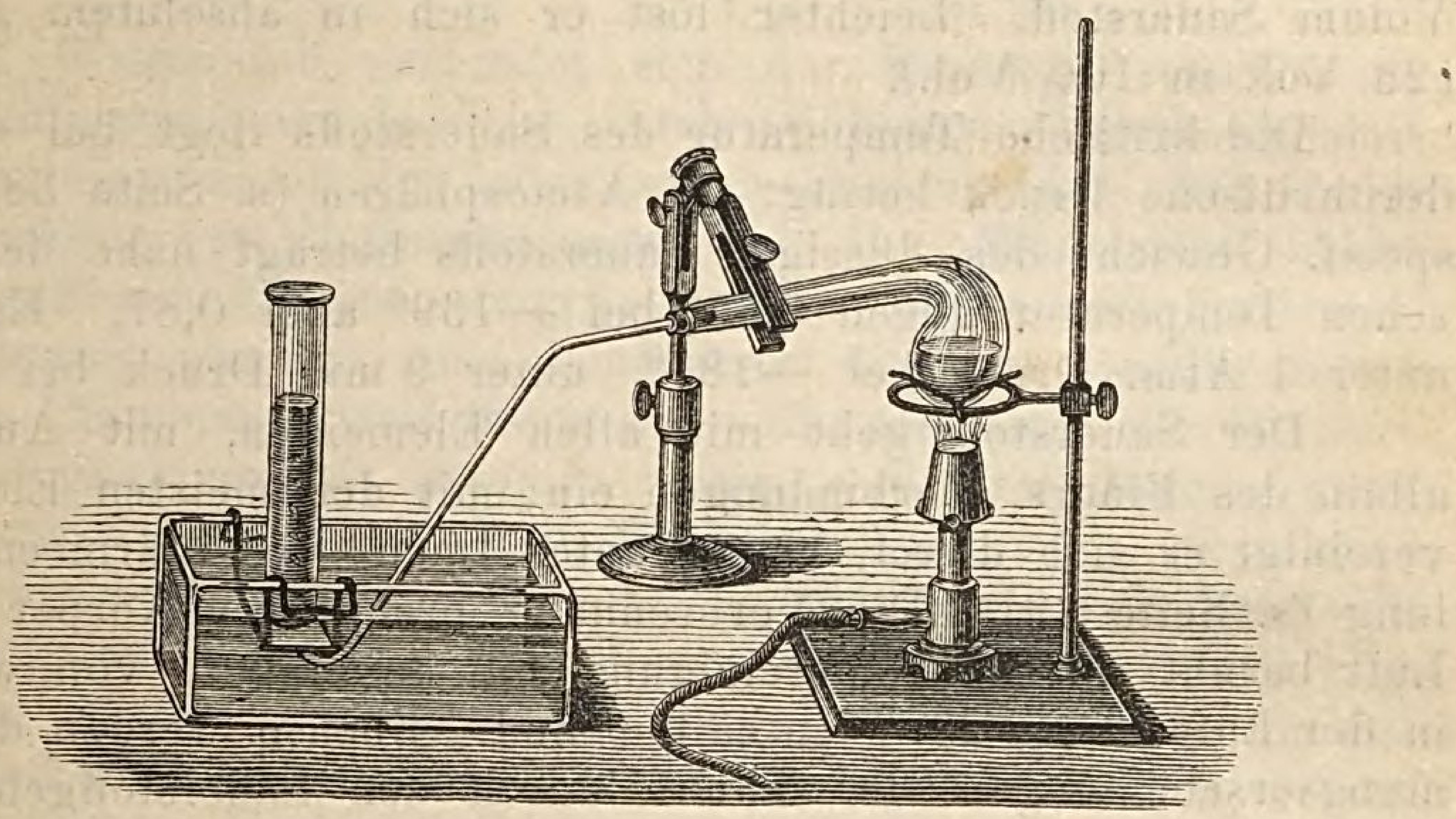


Fig. 51.

Die Gasentwickelung geht gleichmässiger vor sich und verlangt eine weniger hohe Temperatur, wenn man das zerriebene Kaliumchlorat mit etwas Eisenoxyd oder Manganhyperoxyd mengt. Der entweichende Sauerstoff wird über Wasser aufgefangen.

Sehr reinen Sauerstoff erhält man auch durch Erwärmen von Kaliumdichromat mit Schwefelsäure:

$$Cr_2O_7K_2 + 4SO_4H_2 = (SO_4)_3Cr_2 + SO_4K_2 + 4H_2O + 3O.$$

Ausser nach diesen Methoden kann der Sauerstoff noch nach vielen andern dargestellt werden: so durch Glühen von Manganhyperoxyd

*) Die hier und im Früheren gebrauchten chemischen Gleichungen sollen nur die Art der Reaction und die daran theilnehmenden relativen Gewichtsmengen ausdrücken. Man muss dabei aber nicht ausser Acht lassen, dass die freien Atome meist nicht existiren, sondern zu Molecülen vereinigt auftreten. Molecular geschrieben wäre die Gleichung:

$$2ClO_3K = 2KCl + 3O_2.$$

oder Bariumhyperoxyd, durch Zersetzen von Schwefelsäure in Glühhitze, durch Kochen einer Lösung von Chlorkalk mit etwas Kobaltsalz etc. Wir werden diese, in der Technik angewandten Methoden im Späteren genauer betrachten.

Eigenschaften. Der Sauerstoff ist ein farbloses Gas, ohne Geruch und ohne Geschmack. Seine Gasdichte beträgt 15,96 (H = 1) oder 1,1060 (Luft = 1). 1 Liter Sauerstoff wiegt bei 0^0 C. und 760 mm Druck 1,4296 Gramm (15,96 mal mehr als 1 Liter Wasserstoff — s. Seite 33). In Wasser ist er wenig löslich: 100 Volum Wasser lösen bei 0^0 4,1 Volum, bei 15^0 2,9 Volum Sauerstoff. Leichter löst er sich in absolutem Alkohol (28 Vol. in 100 Vol.).

Die kritische Temperatur des Sauerstoffs liegt bei -118^0, der kritische Druck beträgt 50 Atmosphären (s. Seite 38). Das specif. Gewicht des flüssigen Sauerstoffs beträgt nahe der kritischen Temperatur gegen 0,65, bei -139^0 aber 0,87. Er siedet unter 1 Atm. Druck bei -181^0, unter 9 mm Druck bei -225^0.

Der Sauerstoff geht mit allen Elementen, mit Ausnahme allein des Fluors, Verbindungen ein; mit den meisten Elementen vereinigt er sich direct, häufig unter Licht- und Wärmeentwickelung (s. Seite 49). Die Verbrennung brennbarer Körper an der Luft beruht auf ihrer Vereinigung mit Sauerstoff, von welchem in der Luft gegen 23% enthalten sind. Ebenso werden die Athmungserscheinungen der Thiere durch den Sauerstoffgehalt der Luft bedingt, — daher die früheren Bezeichnungen des Sauerstoffs als Feuerluft oder Lebensluft. In reinem Sauerstoff gehen die Verbrennungserscheinungen viel energischer vor sich. Glühende Kohle oder ein glimmender Spahn entzünden sich in Sauerstoff sogleich und brennen mit hellem Licht; es dient dies Verhalten zur Erkennung des reinen Sauerstoffgases. Schwefel und Phosphor, an der Luft entzündet, verbrennen in Sauerstoff (Fig. 52) mit intensiver Lichtentwickelung. Sogar Eisen vermag in ihm zu brennen. Zur Ausführung dieses Versuches nimmt man eine ausgeglühte stählerne Uhrfeder, befestigt an deren unterem Ende ein Stück Zunder, zündet ihn an und senkt die Feder in ein Gefäss mit Sauerstoffgas (Fig. 53); alsbald entflammt der Zunder und entzündet das Eisen, welches mit äusserst intensivem Licht unter Funkensprühen verbrennt. (Um das Gefäss vor den abschmelzenden glühenden Eisenoxydkügelchen zu schützen, bedeckt man den Boden mit einer Sandschicht.) Das Verbrennen von Eisen lässt sich ebenfalls in jeder Flamme ausführen, wenn man in dieselbe einen Sauerstoffstrom leitet.

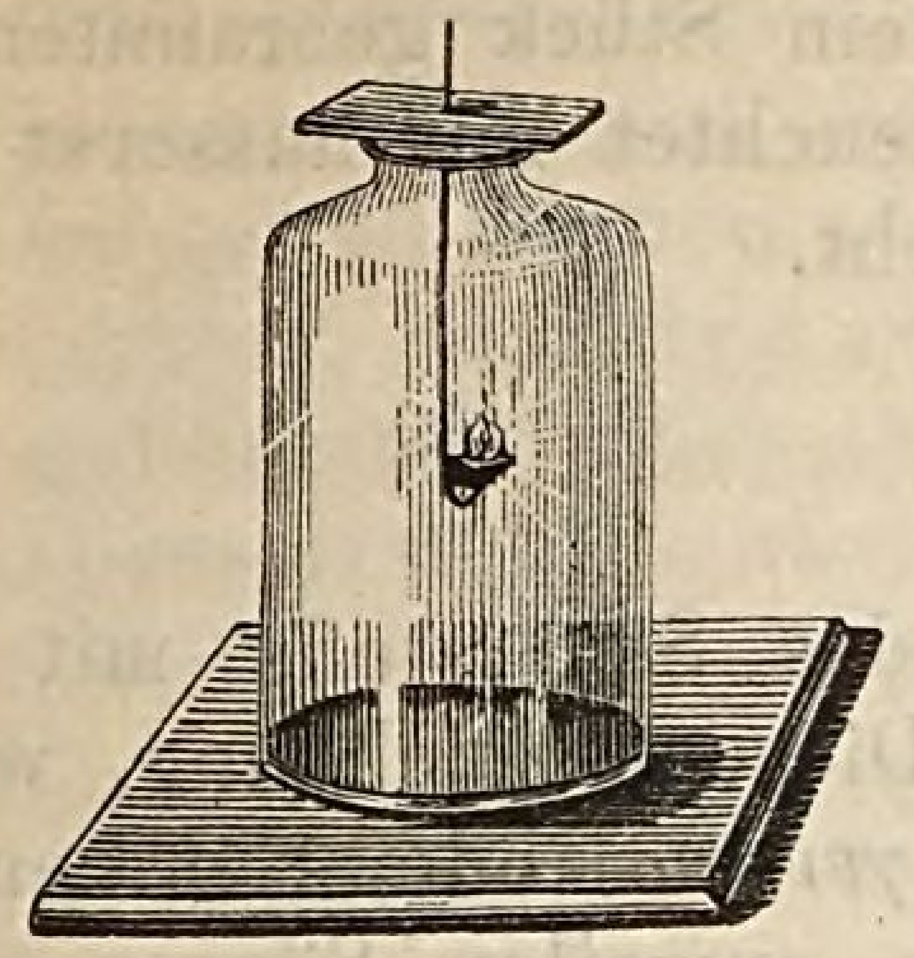


Fig. 52.

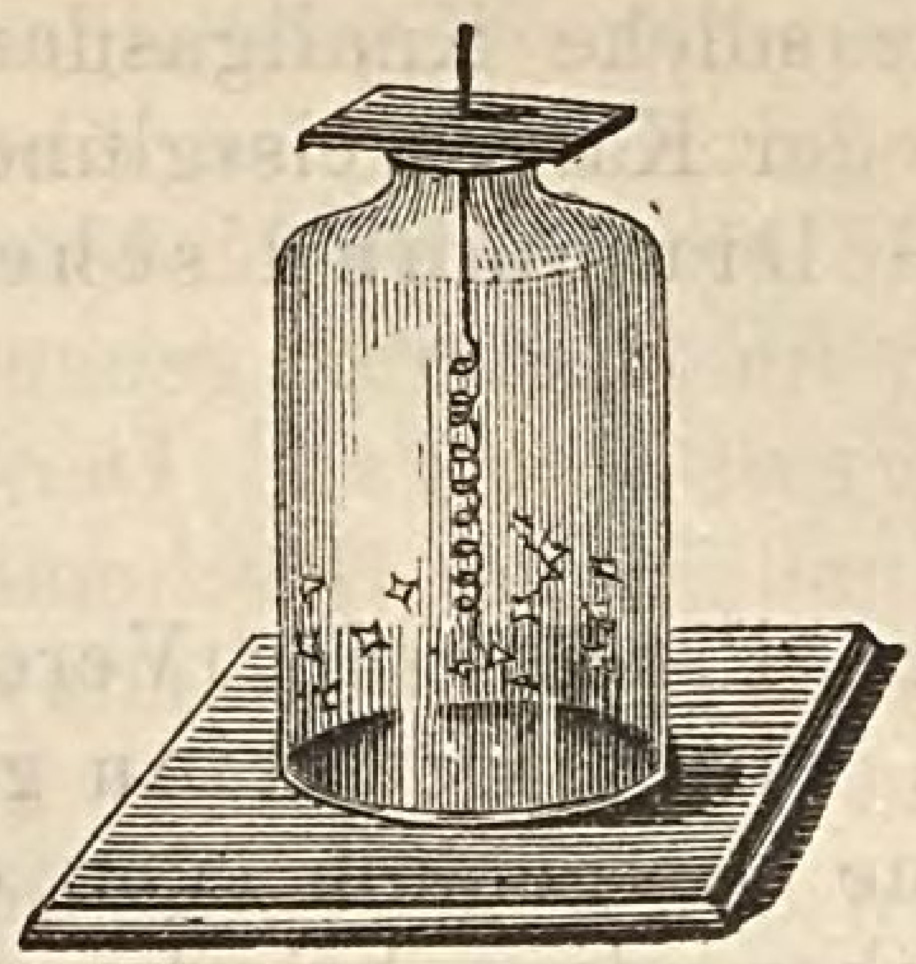


Fig. 53.

Mit Wasserstoff verbindet sich der Sauerstoff zu Wasser. Die Vereinigung wird bewirkt durch Glühhitze (Berührung mit einer Flamme), durch den electrischen Funken oder auch durch die Einwirkung von Platinschwamm (Seite 35). Wasserstoff brennt in Sauerstoff mit Flamme, umgekehrt muss daher auch Sauerstoff in Wasserstoff brennen; man demonstrirt dies auf dieselbe Weise wie beim Chlorwasserstoff (Seite 48). Ein Gemenge von Wasserstoff- und Sauerstoffgas detonirt heftig, — am stärksten, wenn auf 1 Volum Sauerstoff 2 Volume Wasserstoff kommen; ein solches Gemenge wird Knallgas genannt. Die Explodirbarkeit lässt sich ganz gefahrlos durch folgenden Versuch zeigen. Man füllt eine enghalsige Flasche von 4 bis 6 Unzen über Wasser zu $^2/_3$ mit Wasserstoff und $^1/_3$ mit Sauerstoff an und schliesst die Oeffnung vermittelst eines Korkes; dann umwickelt man die Flasche mit einem Handtuch, entfernt den Kork und nähert die Oeffnung einer Flamme. Es erfolgt eine heftige Explosion, meistens unter Zertrümmerung der Flasche.

Die Knallgasflamme leuchtet nur wenig, besitzt aber eine sehr hohe Temperatur und dient daher zum Schmelzen sehr schwer schmelzbarer Körper, wie z. B. Platin. Zur Gewinnung einer dauernden Knallgasflamme benutzt man Ausströmungsröhren besonderer Construction (Fig. 54); durch die äussere Röhre W wird aus einem Behälter Wasserstoff, durch die innere S Sauerstoff geleitet, und das Gemenge an der Mündung a angezündet. Richtet

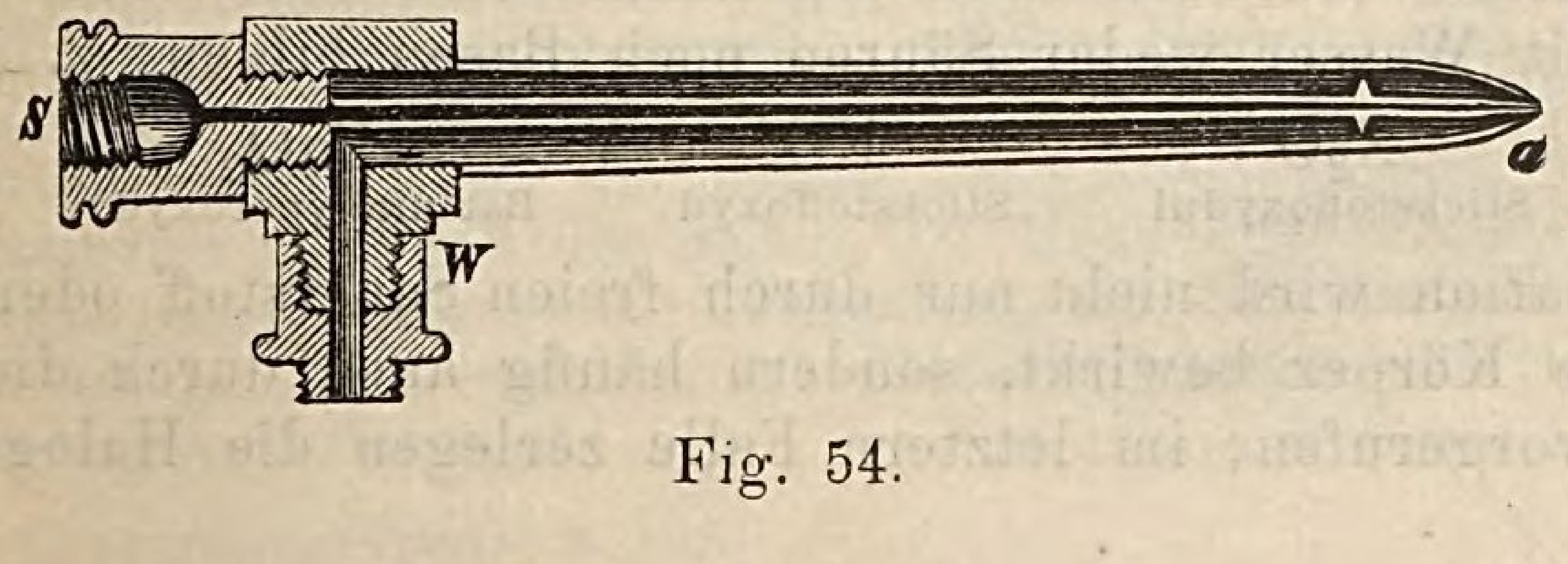


Fig. 54.

man eine solche Knallgasflamme auf ein Stück gebrannten Kalk, so wird der Kalk weissglühend und leuchtet mit äusserst hellem Licht — Drummond'sches Kalklicht.

Der Process der Vereinigung des Sauerstoffs mit andern Körpern wird Oxydation genannt. Diese Bezeichnung, wie auch der Name Oxygenium (von ὀξύς und γεννάω) oder Säureerzeuger, rührt daher, dass bei der Oxydation zuweilen Säuren gebildet werden. Es lässt sich dies leicht bei den vorhin angeführten Verbrennungsversuchen nachweisen; schwenkt man die Gefässe, in denen z. B. Kohle, Schwefel oder Phosphor verbrannt wurden, mit Wasser aus, so zeigt das Wasser sauren Geschmack und röthet blaues Lackmuspapier. Man glaubte früher, dass die Säurebildung stets durch Sauerstoff bedingt ist. Wir haben aber schon gesehen, dass die Haloidsäuren HCl, HBr, HJ keinen Sauerstoff enthalten. Nur einige Elemente geben bei der Vereinigung mit Sauerstoff Säuren, oder richtiger Oxyde, welche mit Wasser Säuren bilden; es sind das die meisten Metalloide. So entstehen aus den säurebildenden Oxyden des Schwefels und Phosphors mit Wasser folgende entsprechende Säuren:

$$\underset{\text{Schwefeltrioxyd}}{SO_3} + H_2O = \underset{\text{Schwefelsäure}}{SO_4H_2}$$

$$\underset{\text{Phosphorpentoxyd}}{P_2O_5} + H_2O = \underset{\text{Metaphosphorsäure.}}{2PO_3H}$$

Die Metalle dagegen geben mit Sauerstoff meist Oxyde, welche mit Wasser die Hydroxyde (auch Hydrate genannt) oder Basen bilden:

$$\underset{\text{Kaliumoxyd}}{K_2O} + H_2O = \underset{\text{Kaliumhydroxyd}}{2KOH}$$

$$\underset{\text{Calciumoxyd}}{CaO} + H_2O = \underset{\text{Calciumhydroxyd.}}{Ca(OH)_2}$$

Durch Wechselwirkung der Säuren und Basen entstehen die Salze (vergl. S. 51).

Drittens existiren noch sogenannte indifferente Oxyde, welche mit Wasser weder Säuren noch Basen bilden; z. B.:

$$\underset{\text{Stickstoffoxydul}}{N_2O} \qquad \underset{\text{Stickstoffoxyd}}{NO} \qquad \underset{\text{Bariumhyperoxyd.}}{BaO_2}$$

Die Oxydation wird nicht nur durch freien Sauerstoff oder sauerstoffreiche Körper bewirkt, sondern häufig auch durch die Halogene hervorgerufen; im letztern Falle zerlegen die Halogene zu-

nächst Wasser unter Ausscheidung von Sauerstoff, der dann weiter oxydirend wirkt (vergl. Seite 42).

Der der Oxydation entgegengesetzte Prozess, die Entziehung von Sauerstoff, wird Reduction genannt. Wasserstoff (namentlich im Entstehungszustande) und Wasserstoff leicht abgebende Körper (wie Jodwasserstoff) wirken reducirend. Die meisten Metalloxyde werden in der Glühhitze durch Wasserstoff reducirt z. B.:

$$\underset{\text{Kupferoxyd}}{CuO} + H_2 = \underset{\text{Kupfer.}}{Cu} + H_2O$$

Ozon O_3.

Das Ozon, 1840 von Schönbein entdeckt, ist eine besondere Modification des Sauerstoffs, welche sich durch eigenthümlichen Geruch und grosse Reactionsfähigkeit auszeichnet — daher auch activer Sauerstoff genannt. Es entsteht aus Sauerstoff auf sehr verschiedene Weise, und zwar häufig bei der Bildung von freiem Sauerstoff, oder wenn Sauerstoff an einer Reaction theilnimmt. So bei der Zerlegung von Hyperoxyden durch concentrirte Schwefelsäure, bei der Electrolyse von Wasser (am positiven Pol); ferner bei der langsamen Oxydation von feuchtem Phosphor, bei Verbrennungen von Kohlenwasserstoffen, bei der Einwirkung der sog. stillen electrischen Entladung auf Sauerstoff oder Luft. In allen diesen Fällen wird nie aller Sauerstoff in Ozon umgewandelt, sondern nur eine geringe Menge desselben — im günstigsten Falle bis 5,6%.

Zur Darstellung des Ozons dienen folgende Verfahren:

1) In eine geräumige Flasche bringt man einige Stücke Stangenphosphor, übergiesst sie zur Hälfte mit Wasser und lässt sie einige Stunden stehen. Oder man leitet Sauerstoff über Phosphorstückchen, die sich in einer Glasröhre befinden und mit Wasser angefeuchtet sind. In grösserer Menge entsteht Ozon, wenn man statt Wasser Kaliumbichromatlösung anwendet.

2) Man lässt die sogenannte stille electrische Entladung auf Luft oder Sauerstoff einwirken. Es dient dazu eine sogenannte Siemens'sche Inductionsröhre (Fig. 55, S. 82), welche aus einer von Aussen mit Stanniol belegten Glasröhre besteht, in deren Innerem sich eine engere, von innen belegte Glasröhre befindet. Zwischen beiden Röhren circulirt der Sauerstoffstrom; die beiden Belegungen werden mit der Inductionsspirale oder mit den Polen der Holtz'schen Electrisirmaschine verbunden. Sehr geeignet zur Ozonisirung ist auch die Inductionsröhre von Berthelot, bei welcher die Metallbelegungen durch verdünnte Schwefelsäure ersetzt sind.

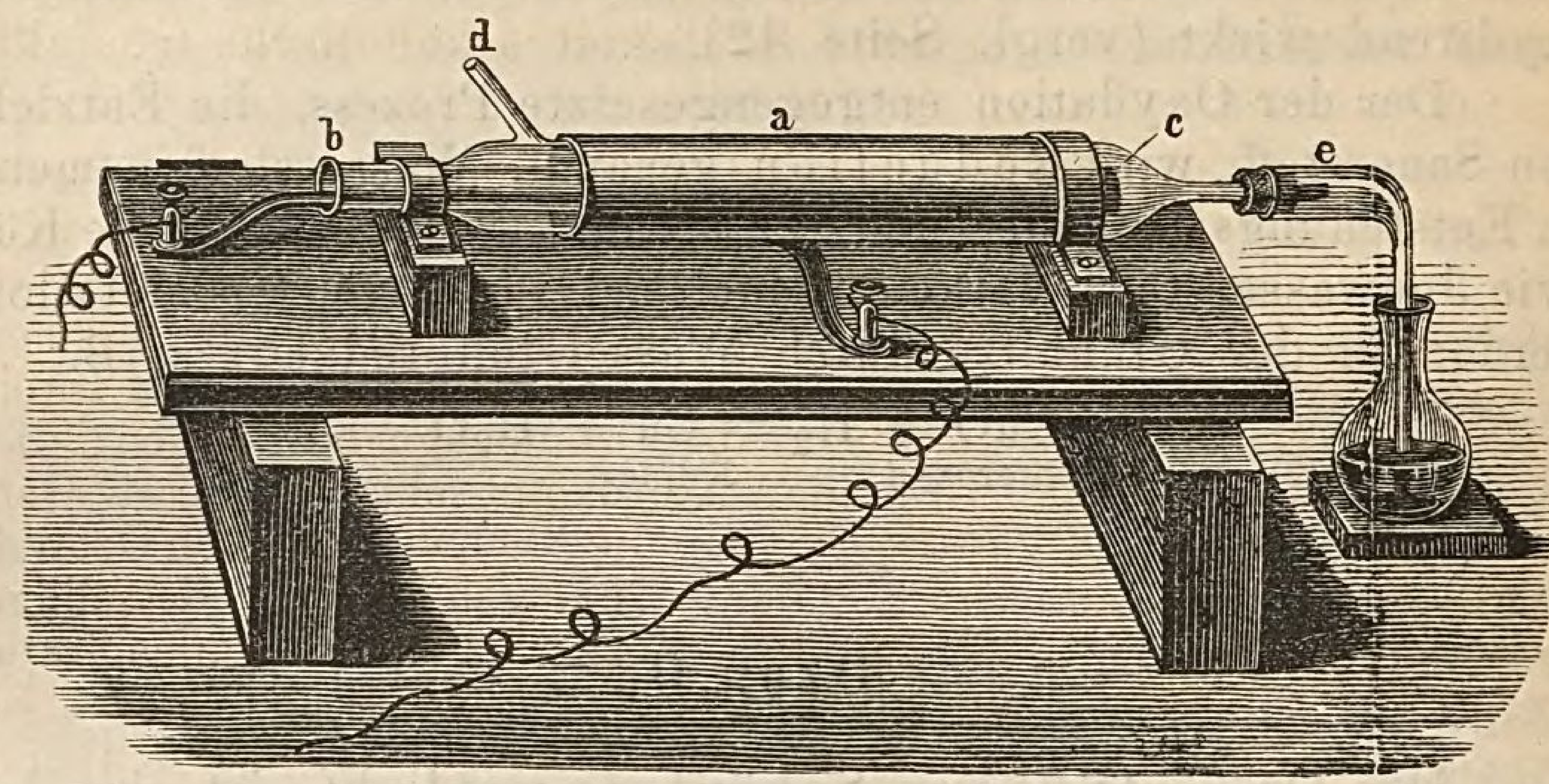


Fig. 55.

3) Man trägt in kalte Schwefelsäure Baryumhyperoxyd (oder Kaliumhypermanganat) in kleinen Portionen ein:

$$BaO_2 + SO_4H_2 = SO_4Ba + H_2O + O.$$

Der entweichende Sauerstoff ist ziemlich reich an Ozon und wird über Wasser aufgefangen.

Das Ozon besitzt einen höchst durchdringenden, chlorähnlichen Geruch (Phosphorgeruch), welcher bei längerm Einathmen Uebelkeit hervorruft. In längerer Schicht zeigt das Ozon eine bläuliche Farbe. Unterwirft man ozonisirte Luft bei sehr niedriger Temperatur einem starken Druck (von 150 Atmos.), so scheiden sich indigoblaue Tropfen ab, die wie es scheint aus reinem Ozon bestehen. Bei gewöhnlicher Temperatur ist das Ozon ziemlich beständig, beim Erhitzen auf 300^0 wird es rasch in gewöhnlichen Sauerstoff verwandelt. In reinem Wasser ist es etwas löslich; die grössere Menge des Ozons wird jedoch durch das Wasser in Sauerstoff verwandelt, ohne dass Wasserstoffhyperoxyd gebildet wird. Im Gegensatz zum gewöhnlichen Sauerstoff wirkt das Ozon, namentlich in feuchtem Zustand, schon bei mittlerer Temperatur stark oxydirend. Phosphor, Schwefel, Arsen, werden zu Phosphorsäure, resp. Schwefelsäure und Arsensäure, Ammoniak zu salpetriger Säure und Salpetersäure oxydirt; Silber und Blei werden in die entsprechenden Hyperoxyde verwandelt, — mit Bleisalz getränktes Fliesspapier wird daher gebräunt. Aus einer Lösung von Jodkalium scheidet das Ozon sofort Jod aus:

$$2KJ + H_2O + O = 2KOH + J_2.$$

Es oxydirt ferner alle organischen Substanzen, wie Kautschuk; die zur Ozondarstellung dienenden Apparate müssen daher ohne Kautschuk zusammengestellt sein. Die Lösungen der Farbstoffe,

wie Indigo und Lackmus, werden entfärbt. Sehr charakteristisch ferner ist für das Ozon seine Fähigkeit alkoholische Guajakharztinctur zu bläuen.

Zur Erkennung des Ozons dient gewöhnlich sogenanntes Jodkaliumstärkepapier (Schönbein). Man erhält es, indem man in sehr dünnen, mit etwas Jodkalium versetzten Stärkekleister weisses Fliesspapier taucht. Das durch Ozon aus dem Jodkalium freigemachte Jod färbt das Stärkepapier blau. Aus der Schnelligkeit und Intensität der Färbung lässt sich annähernd die Ozonmenge bestimmen; die Reactionsfähigkeit ist jedoch durch Wasserdampf sehr beeinflusst. Genauer als mittelst Jodkaliumstärkepapier, ist die Nachweisung von Ozon durch Thalliumoxydulhydrat; ein mit der wässerigen Lösung desselben getränktes Papier wird braun gefärbt. Ferner kann zur Ozonnachweisung auch mit Guajaktinctur oder mit Bleiacetatlösung getränktes Papier dienen; ersteres wird gebläut, letzteres gebräunt. Es giebt aber auch andere Körper, die Jodkaliumstärke und Guajaktinctur bläuen, wie z. B. Chlor, Brom, Stickstoffdioxyd etc. Um das Ozon von diesen Substanzen zu unterscheiden, verfährt man folgendermassen (Houzeau). Man nimmt zwei Streifen von violettem Lackmuspapier, von denen einer mit Jodkalium getränkt ist, und setzt sie der Einwirkung des zu prüfenden Gases aus: bei Gegenwart von Ozon wird aus dem KJ Kali gebildet, welches das violette Lackmuspapier blau färbt; das zweite Papier dient dazu, um die Abwesenheit von Ammoniak zu constatiren.

Alle angeführten Reactionen des Ozons werden auch durch Wasserstoffhyperoxyd, obgleich weniger schnell, hervorgerufen. Die einzige Reaction, durch welche geringe Mengen von Ozon scharf vom Wasserstoffhyperoxyd unterschieden werden können, besteht in der nur durch Ozon bewirkten Schwärzung eines blanken Silberblechs.

Das Ozon bildet sich aus reinem Sauerstoff und ist condensirter Sauerstoff, dessen Molecül aus 3 Atomen O besteht:

$$\underset{\text{3 Vol. Sauerstoff}}{3O_2} \quad \text{geben} \quad \underset{\text{2 Vol. Ozon.}}{2O_3}$$

Es ergiebt sich dies aus folgenden Versuchen. Bei der Ozonisirung von Sauerstoff vermindert sich dessen Volum; beim Erhitzen (wobei Ozon wieder in Sauerstoff umgewandelt wird) wird das ursprüngliche Volum wieder hergestellt. Bringt man ozonisirten Sauerstoff in Berührung mit Terpentinöl oder Zimmtöl, so wird alles Ozon absorbirt und das Gasvolum verringert sich. Vergleicht man nun diese Abnahme, welche dem Ozon-Volum entspricht, mit der Ausdehnung, welche ein gleiches Volum desselben ozonisirten Sauerstoffs beim Erhitzen erleidet, so findet man, dass erstere doppelt so gross ist wie letztere; es bedeutet das, dass 1 Volum Ozon $1^1/_2$ Volume Sauerstoff giebt. Hieraus folgt, dass das specifische Gewicht des Ozons $1^1/_2$mal grösser sein muss als das des gewöhnlichen Sauerstoffs, und dass, wenn das Molecül Sauerstoff aus 2 Atomen besteht, das Molecül Ozon 3 Atome O enthalten muss. Dieser Schluss wird durch die Gasdichte des Ozons bestätigt. Dieselbe ist aus der Diffusionsgeschwindigkeit von ozonisirtem Sauerstoff ermittelt und zu 24 (H = 1) gefunden worden. Das Molecular-

gewicht des Ozons ist daher $24 \times 2 = 48$, eine Zahl, die mit dem verdreifachten Atomgewicht des Sauerstoff ($3 \times 15,97 = 47,9$) nahe übereinstimmt. Die Molecularformel des Ozons ist daher O_3.

Bei der Einwirkung des Ozons auf oxydirbare Körper, wie auf Jodkalium und Quecksilber findet keine Volumveränderung des Gases statt, obgleich alles Ozon verschwindet. Es folgt daraus, dass bei der Oxydation das Ozon nur mit einem Atom Sauerstoff wirkt, während die beiden anderen Atome O freien Sauerstoff bilden, der dasselbe Volum einnimmt, wie das Ozon:

$$\underset{\text{1 Volum}}{O_3} + 2KJ = \underset{\text{1 Volum.}}{O_2} + K_2O + J_2$$

In Folge dieses Verhaltens wird das Ozon auch oxydirter Sauerstoff genannt, d. h. freier Sauerstoff (O_2), welcher mit noch 1 Atom Sauerstoff verbunden ist.

Thermochemisches Verhalten. Das Ozon ist in Beziehung zum gewöhnlichen Sauerstoff eine endothermische Verbindung; seine Bildung aus letzterem erfolgt unter beträchtlicher Wärmeaufnahme (vergl. S. 15):

$$(O_2, O) = O_3 \;.\;.\;.\; (-\;32,4 \text{ Cal.}).$$

Es erklärt sich hieraus, dass die Bildung des Ozons nur schwierig erfolgt, da es einer bedeutenden Energiezufuhr bedarf. Die nöthige Energie kann entweder direct zugeführt werden in Form von Wärme oder Electricität (electrischer Funken, dunkle electrische Entladung), oder sie wird der Bildungswärme der anderen bei derselben Reaction entstehenden exothermischen Verbindungen entnommen, — so bei der Bildung des Ozons durch die Oxydation des Phosphors zu phosphoriger Säure.

Als endothermische Verbindung ist das Ozon wenig beständig, und geht leicht in gewöhnlichen Sauerstoff über, indem es die überschüssige Energie ausscheidet. Es erklärt sich hieraus, dass das Ozon weit activer ist als der gewöhnliche Sauerstoff, und dass alle Oxydationen mittelst Ozon weit energischer erfolgen, da bei denselben 32,4 Calorien mehr entwickelt werden, als bei den Oxydationen mit gewöhnlichem Sauerstoff.

Die elementare Substanz Sauerstoff existirt mithin im freien Zustande in zwei verschiedenen Formen — allotropischen Modificationen: als gewöhnlicher Sauerstoff (O_2) und als Ozon (O_3). Wir werden später finden, dass sehr häufig Körper von derselben Zusammensetzung verschiedene physikalische und chemische Eigenschaften besitzen; man nennt solche Körper isomere und die Erscheinung Isomerie. Die Isomerie der elementaren Körper wird Allotropie genannt; dieselbe erklärt sich (wie

beim Sauerstoff und Schwefel) aus der verschiedenen Menge von Atomen im Molecül.

Die Erscheinungen der Isomerie sind ein wichtiger Beweis für die atomistische Constitution der Substanz. Wenn bei der chemischen Vereinigung zweier Körper die Stofftheilchen sich ganz durchdringen und mit einander verschmelzen würden, so wäre die Existenz isomerer Körper nicht begreiflich. Wir können daher nur eine Aneinanderlagerung der Stofftheilchen (Atome) annehmen und die Isomerie nur als eine verschiedenartige Gruppirung der Atome uns denken. Die Allotropie speciell bestätigt den aus der Gasdichte abgeleiteten Schluss, dass die Molecüle der Elemente aus Atomen zusammengesetzt sind.

Wie vorhin angeführt worden, wird das Ozon durch Terpentin- und Zimmtöl, wie auch durch andere ätherische Oele absorbirt. Diese Körper oxydiren sich aber hierbei nur sehr langsam; das Ozon ist in ihnen in einem besondern, gebundenen Zustande enthalten. In diesem Zustande wirkt das Ozon auf einige Körper wie freies Ozon; in andern Fällen dagegen wird die oxydirende Wirkung nur durch besondere Körper vermittelt, welche ozonübertragend wirken. Solche Körper sind z. B. Platinschwamm, Eisenvitriol, die Blutkörperchen. So wirkt z. B. altes Terpentinöl, welches Ozon absorbirt enthält, nur dann auf Jodkaliumstärkepapier ein, wenn man demselben einige Tropfen Eisenvitriollösung zufügt.

Da das Ozon bei der Einwirkung der electrischen Entladung auf Luft, wie auch wahrscheinlich bei Oxydations- und Verbrennungsvorgängen entsteht, da ferner Jodkaliumstärkepapier an der Luft gebläut wird, — so glaubte man, dass das Ozon ein beständiger Bestandtheil der atmosphärischen Luft sei (1—10 Milligr. in 100 Litern Luft); nach neueren Untersuchungen erscheint es jedoch wahrscheinlich, dass die vermeintlichen Ozonreactionen durch Wasserstoffhyperoxyd hervorgebracht werden, das dem Ozon sehr ähnlich reagirt (s. S. 83) und fast stets in der Luft vorhanden ist (Schöne).

Das Antozon, welches als eine dritte besondere Modification des Sauerstoffs betrachtet wurde, ist als Wasserstoffhyperoxyd erwiesen worden.

Verbindungen des Sauerstoffs mit Wasserstoff.

1. Wasser.

$H_2O = 17,98$. Dampfdichte $= 8,98$.

Das Wasser, das chemische Vereinigungsprodukt von Wasserstoff mit Sauerstoff (Seite 79), bildet sich auch bei vielen anderen chemischen Prozessen, so bei der Entstehung der Salze aus Basen und Säuren (Seite 51). Cavendish war der erste, welcher die Bildung von Wasser beim Verbrennen des Wasserstoffs constatirte (1781). Lavoisier bestimmte zuerst seine quantitative Zusammensetzung (1783). Gay-Lussac zeigte später (1805), dass das Wasser durch Vereinigung von 2 Volumen Wasserstoff mit 1 Volum Sauerstoff gebildet wird.

Physikalische Eigenschaften. Das chemisch reine Wasser wird durch Destillation des natürlich vorkommenden erhalten, welches stets andere Stoffe gelöst enthält. Es erscheint in allen drei Aggregatzuständen: im flüssigen, gasförmigen (Dampf) und festen (Eis, Schnee). Wird Wasser abgekühlt, so zieht es sich zusammen und erreicht bei $+ 3,7^0$ C. die grösste Dichte — das Maximum der Contraction. Das Gewicht eines Cubikcentimeters solchen Wassers wird als Gewichtseinheit (= 1 Gramm) angenommen. Bei weiterem Abkühlen dehnt sich das Wasser — entgegengesetzt den meisten andern Körpern — wieder aus; sein Volum wird grösser, während das specifische Gewicht abnimmt. Folgende Tabelle giebt das Volum und das specif. Gewicht des Wassers bei verschiedenen Temperaturen an (nach Kopp):

Temperatur.	Volum.	Specif. Gew.
0^0	1,00012	0,99988
2	1,00003	0,99997
4	1,00000	1,00000
6	1,00003	0,99997
8	1,00011	0,99989
10	1,00025	0,99975
12	1,00044	0,99956
14	1,00068	0,99932
16	1,00097	0,99903
18	1,00131	0,99869
20	1,00169	0,99831
22	1,00212	0,99789
24	1,00259	0,99742

Beim Abkühlen erstarrt das Wasser zu Eis. Die Erstarrungstemperatur des Wassers, oder richtiger die Schmelztemperatur des Eises, wird als Nullpunkt der Thermometerscala nach Celsius und Réaumur angenommen; man kann nämlich Wasser, das sich in Ruhe befindet, bedeutend unter 0^0 abkühlen, ohne dass es gefriert, während die Schmelztemperatur des Eises, wie die aller andern festen Körper, constant ist (bei bestimmtem Druck).

Bei der Verwandlung des Wassers in Eis findet eine bedeutende Ausdehnung statt: 100 Volume Wasser von 0^0 geben 107 Volume Eis von 0^0, — das specifische Gewicht des Eises ist daher 0,93. Das Eis krystallisirt in rhomboëdrischen Formen des hexagonalen Systems, wie das an Schneeflocken deutlich wahrzunehmen ist.

Die verschiedenen Körper erfordern zur gleichen Erwärmung verschiedene Wärmemengen. Die Wärmecapacität ist für das Wasser grösser als für alle andern flüssigen und festen Körper. Man nimmt daher die Wärmemenge, welche zur Erwärmung eines Gewichtstheiles Wasser von 0^0 C. auf 1^0 C. nöthig ist, als Wärmeeinheit oder Calorie an. Beim Uebergange einer Flüssigkeit in den festen Zustand wird stets Wärme frei, während umgekehrt beim Schmelzen der festen Körper Wärme gebunden wird. Die latente Wärme des Wassers beträgt 79 Calorien; es bedeutet das, dass zum Schmelzen eines Gewichtstheiles Eis eine Wärmemenge gebraucht wird, welche 1 Theil Wasser von 0^0 auf 79^0 C. zu erwärmen vermag (vergl. S. 59).

Durch Erhitzen kommt das Wasser zum Sieden und verwandelt sich in Dampf. Die Siedetemperatur des Wassers, wie die aller andern Flüssigkeiten, hängt vom Druck ab. Ausserdem wird die Siedetemperatur der Flüssigkeiten durch in ihnen gelöste Körper verändert; die Temperatur der Dämpfe dagegen ist bei gegebenem Drucke immer constant. Die Temperatur des aus siedendem Wasser bei dem mittleren Atmosphärendruck von 760 Mm. entweichenden Wasserdampfes wird $= 100^0$ der Thermometerscala von Celsius gesetzt ($= 80^0$ nach Réaumur).

Ein Volum Wasser von 100^0 C. giebt 1696 Volume Dampf von derselben Temperatur. Das specifische Gewicht des Wasserdampfes beträgt $\frac{17,97}{2} = 8,98$ (Wasserstoff $= 1$) oder $\frac{8,98}{14,43} = 0,622$ (Luft $= 1$) (vergl. S. 74). Ein Liter Wasserdampf wiegt 0,8064 Gramm (auf 0^0 berechnet).

Die kritische Temperatur des Wassers (oder seine absolute

Siedetemperatur, s. Seite 37) beträgt + 370°, der kritische Druck 195,5 Atmosphären, d. h. bei 370° beträgt die Spannkraft seiner Dämpfe 195,5 Atmosphären, während oberhalb dieser Temperatur es nicht mehr als Flüssigkeit bestehen kann.

Die Verdampfung des Wassers, wie auch aller andern Flüssigkeiten, findet nicht nur bei der Siedetemperatur statt, sondern auch bei allen niedrigeren Temperaturen. Die Spannkraft (Tension) der Dämpfe wird durch die Höhe der Quecksilbersäule gemessen, der sie das Gleichgewicht halten. Folgende Tabelle giebt die Spannkraft des Wasserdampfes für verschiedene Temperaturen an:

Temperatur.	Spannkraft.	Temperatur.	Spannkraft.
— 20° C.	0,93 Mm.	40° C.	54,9 Mm.
— 10° „	2,15 „	60° „	148,9 „
0° „	4,6 „	80° „	354,3 „
+ 10° „	9,1 „	100° „	760,0 „
20° „	17,4 „	120° „	1491,0 „

Feuchte Gase nehmen daher ein grösseres Volum ein als trockene; vorstehende Tabelle kann mithin dazu dienen, das beobachtete Volum eines feuchten Gases auf sein Volum im trockenen Zustande zu reduciren, indem man von dem beobachteten Atmosphärendruck die der gegebenen Temperatur entsprechende Tension des Wasserdampfes (in Mm.) abzieht (vergl. Seite 125).

Zur Verwandlung einer Flüssigkeit in Dampf bedarf es einer gewissen Wärmemenge, welche auf innere und äussere Arbeit verwandt wird, daher als Wärme verschwindet oder latent wird. Die latente Verdampfungswärme des Wassers beträgt bei 100° C. 536,5 Wärmeeinheiten, d. h. zur Verwandlung von 1 Theil Wasser von 100° C. in Dampf von derselben Temperatur wird eine Wärmemenge verbraucht, welche 536,5 Theile Wasser von 0° auf 1° zu erwärmen vermag.

In Folge der Verdunstung des Wassers sind die aus einer wässerigen Flüssigkeit sich ausscheidenden Gase stets feucht. Um dieselben zu trocknen, lässt man sie über solche Körper streichen, welche Wasserdampf zu binden vermögen; solche Körper sind Chlorcalcium, Aetzkali, Schwefelsäure, Phosphorsäureanhydrid (vgl. S. 30). Auch viele feste Körper ziehen Feuchtigkeit aus der Luft an, ohne sich mit dem Wasser chemisch zu verbinden; um dieselben auszutrocknen, lässt man sie in einem geschlossenen Raume über Schwefelsäure stehen (in Exsiccatoren).

Die natürlichen Wässer. Da das Wasser viele feste, flüssige und gasförmige Körper auflöst, so enthält alles natürlich

vorkommende Wasser fremde Beimengungen. Das reinste natürliche Wasser ist das Regen- und Schneewasser; dasselbe enthält gegen 3 Volumprocente Gase (Sauerstoff, Stickstoff und Kohlensäuregas) und Spuren fester Körper (Ammoniaksalze der salpetrigen und Salpetersäure). Erhitzt man Wasser, das an der Luft gestanden, so entweichen die aufgelösten Gase in Form von Bläschen.

Das Fluss- und Quellwasser enthält durchschnittlich in 10000 Theilen 1—20 Theile feste Bestandtheile. Wasser, das viel Kalk und Gyps enthält, wird im gewöhnlichen Leben als hart bezeichnet, im Gegensatz zum weichen Wasser, welches weniger Kalk enthält (s. Calciumcarbonat). Beim Aufkochen von kalkhaltigem Wasser wird der grösste Theil des Kalkes ausgeschieden (Kesselstein). Das Quellwasser enthält gewöhnlich auch grössere Mengen Kohlensäuregas, welches ihm den erfrischenden Geschmack ertheilt. Quellwasser, welches beträchtliche Mengen fester Bestandtheile enthält oder besondere Heilwirkungen ausübt, wird Mineralwasser genannt; man unterscheidet unter letzteren Soolwässer (Kochsalz-haltende), Bitterwässer (Magnesiumsalze-haltende), Schwefelwässer (mit Schwefelwasserstoff), Säuerlinge (mit Kohlensäuregas übersättigte), Stahlwässer (Eisenhaltige) und andere.

Das Meerwasser enthält gegen 3,5% Salze, hauptsächlich Kochsalz oder Chlornatrium (gegen 2,7%).

Zur Reinigung der natürlichen Wässer werden sie filtrirt (zur Abscheidung der mechanischen Beimengungen) und, zum chemischen Gebrauche, in verschiedenen Apparaten destillirt — *destillirtes* Wasser.

Die Lösungen. Die bei der gegenseitigen Auflösung der Körper auftretenden Erscheinungen zeigen, dass die Lösungen nicht einfache mechanische Gemenge sind. So finden bei jeder Lösung Temperaturveränderungen der Flüssigkeit statt. Die Löslichkeit der festen und flüssigen Körper wächst gewöhnlich mit der Temperatur, während diejenige der Gase abnimmt. Die Menge der gelösten Gase ist häufig dem Druck proportional; andere Gase dagegen, die in Wasser leicht löslich sind, wie die Halogenwasserstoffe, folgen nicht dieser Regel. Solche Gase werden meist beim Erhitzen der Lösung nicht völlig ausgetrieben, sondern destilliren als Lösungen von bestimmter Zusammensetzung über (vgl. S. 51). Bei der Lösung dieser Gase wird eine bedeutende Wärmemenge frei, ähnlich wie bei chemischen Verbindungen. Ferner wird bei der Lösung der festen und flüssigen Körper stets eine Contraction

wahrgenommen: — das Volum der Lösung ist kleiner als die Summe der Volume der Bestandtheile. Alle diese Erscheinungen führen dazu, eine gewisse Affinität zwischen den sich lösenden Körpern anzunehmen. Man bezeichnet daher auch die Lösungen (wie auch die Legirungen) als unbestimmte Verbindungen, im Gegensatz zu den bestimmten Verbindungen, welche nach constanten atomistischen Gewichtsverhältnissen zusammengesetzt sind. Gewöhnlich nimmt man an, dass nur die bestimmten Verbindungen wirklich chemische sind. Diese Anschauung wird unter anderm dadurch bestätigt, dass häufig in den Lösungen bestimmte Verbindungen der Körper mit Wasser existiren. Solche Hydrate scheiden sich häufig beim Verdunsten der Lösung krystallinisch aus; das in ihnen gebundene Wasser wird Krystallisationswasser genannt. Es ist indessen nicht möglich, eine scharfe Grenze zwischen bestimmten und unbestimmten Verbindungen, zwischen chemischer und physikalischer Anziehung festzustellen.

Thermochemisches Verhalten der Lösungen. Bei der Lösung eines Körpers in Wasser findet stets, ähnlich wie bei den chemischen Umsetzungen, eine Energieänderung statt, indem Wärme entwickelt oder absorbirt wird. Die festen Körper werden bei ihrer Lösung gleichsam verflüssigt, wozu eine gewisse Wärmemenge (die latente Schmelzwärme, S. 87) nothwendig ist, welche dem Lösungsmittel selbst entnommen wird. In Folge dessen findet die Lösung von festen Körpern fast stets unter Wärmeabsorption statt, — wie das bei folgenden Lösungswärmen der Halogenverbindungen des Kaliums ersichtlich ist:

$$(KCl, Aq) = -4{,}4 \quad (KBr, Aq) = -5{,}08 \quad (KJ, Aq) = -5{,}1.$$

Nur wenn der feste Körper sich mit dem Lösungsmittel chemisch verbindet (zu einem Hydrate), wird bei der Lösung Wärme entwickelt, — falls die Verbindungswärme grösser ist, als die Lösungswärme des Hydrates.

Die Gase dagegen, welche bei ihrer Lösung gleichsam verflüssigt werden, geben ihre latente Verdampfungswärme (Seite 88) ab, und lösen sich daher unter Wärmeentwickelung, welche indessen meist wenig beträchtlich ist. Die grosse Wärmeentwickelung bei der Lösung der Halogenwasserstoffe in Wasser, gemäss den Symbolen

$$(HCl, Aq) = 17{,}3 \quad (HBr, Aq) = 19{,}9 \quad (HJ, Aq) = 19{,}2,$$

beruht auf der Bildung der Hydrate $HCl + 8H_2O$, $HBr + 5H_2O$, welche beim Destilliren unverändert übergehen (s. Seite 55).

Diese Lösungswärmen äussern einen grossen Einfluss auf den Verlauf der chemischen Reactionen, indem die Umsetzungen in wässeriger Lösung häufig anders verlaufen, als bei Abwesenheit von Wasser — entsprechend dem Satze der grössten Wärmeentwickelung. Es ist dies bei der Einwirkung des Sauerstoffs auf die Halogenwasserstoffe des Näheren entwickelt worden (siehe Seite 61). In gleicher Weise äussert sich die

Lösungswärme auch bei der Einwirkung von Jod auf Schwefelwasserstoff (s. Seite 62).

Chemische Eigenschaften des Wassers. Das Wasser ist ein neutraler Körper, d. h. es hat weder saure noch basische Eigenschaften. Es bildet aber wie wir gesehen haben (S. 80), mit den basischen Oxyden Basen und mit den säurebildenden Oxyden Säuren.

Obgleich die Affinität des Wasserstoffs zum Sauerstoff eine sehr starke ist, kann das Wasser doch durch viele Körper zersetzt werden. Einige Metalle zersetzen das Wasser, unter Ausscheidung von Wasserstoff, schon bei gewöhnlicher Temperatur, wie z. B. Kalium, Natrium, Calcium:

$$2H_2O + K_2 = 2KOH + H_2.$$

Andere Metalle zersetzen es erst bei höherer Temperatur. Leitet man Wasserdämpfe über rothglühendes Eisen, so wird, unter Bildung einer Sauerstoffverbindung des Eisens, welche Eisenoxydoxydul genannt wird, Wasserstoff frei:

$$3Fe + 4H_2O = Fe_3O_4 + 4H_2.$$

Chlor zersetzt das Wasser im Sonnenlicht, schneller wenn man die Dämpfe durch glühende Röhren leitet (vgl. S. 61):

$$H_2O + Cl_2 = 2HCl + O.$$

Durch die Einwirkung des galvanischen Stromes wird angesäuertes Wasser in Sauerstoff und Wasserstoff zersetzt*); ersterer scheidet sich am positiven, letzterer am negativen Pol aus. Der ausgeschiedene Sauerstoff ist etwas ozonhaltig, während sich am negativen Pol im Wasser etwas Wasserstoffhyperoxyd findet (s. S. 101).

Thermochemisches Verhalten. Das Wasser ist eine stark exothermische Verbindung, welche aus ihren Elementen unter beträchtlicher Wärmeentwicklung gebildet wird. Bei der Vereinigung von 2 Gramm Wasserstoff mit 15,96 Gramm Sauerstoff zu Wasserdampf von 100° (H_2,O-Dampf) werden 57,2 Cal. entwickelt. Indem der Wasserdampf sich zu flüssigem Wasser von 100° condensirt, werden weitere 9,63 Cal. ($= 17,96 \times 0,536$) frei (latente Verdampfungswärme, siehe S. 88), und bei der Abkühlung des Wassers um je 1° C. entweichen ferner noch je $\frac{17,96}{1000}$ Cal., — so dass bei der Bildung von 1 Moleculargewicht

*) Reines Wasser scheint durch den galvanischen Strom nicht zersetzt zu werden.

(17,96 Gr.) Wasser von 16^0 aus den Elementen im Ganzen 68,3 grosse Calorien (s. S. 59) entwickelt werden:

$$(H_2,O\text{-Dampf}) = 57,2 \text{ Cal.} \quad (H_2,O\text{-flüssig}) = 68,3 \text{ Cal.}$$

In Folge dieser grossen Wärmeentwickelung ist das Wasser eine sehr beständige Verbindung; um es zu zerlegen muss man ihm die ganze entwichene Energiemenge wieder zuführen. Die Zersetzung durch Wärme (Dissociation) beginnt erst gegen 1000^0 und ist bei 2500^0 halb vollendet (s. unten). In gleicher Weise findet aus den entsprechenden Wärmetönungen das ganze chemische Verhalten des Wassers Erklärung, — so das Verhalten des Wassers gegen die Halogene und umgekehrt des Sauerstoffs gegen die Halogenwasserstoffe (s. S. 61). Noch prägnanter ergiebt sich aus der Vergleichung mit der Bildungswärme der Metalloxyde und Metallhydroxyde das Verhalten des Wassers gegen die Metalle, wie das im Spätern bei den einzelnen Gruppen der Metalle näher erläutert werden wird. Wenn, entsprechend den Gleichungen

$$H_2O + 2\overset{\prime}{Me} = \overset{\prime}{Me}O + H_2 \text{ oder}$$

$$H_2O + \overset{\prime}{Me} = \overset{\prime}{Me}OH + H$$

die Bildungswärme der Metalloxyde oder Metallhydroxyde grösser ist als die des Wassers, so findet Zerlegung des letzteren statt, und zwar mit um so grösserer Energie je grösser der Ueberschuss der Wärmetönung. Im entgegengesetzten Fall werden die Metalloxyde durch Wasserstoff unter Bildung von Wasser reducirt.

Dissociation des Wassers. Durch Einwirkung von Wärme kann das Wasser, ebenso wie andere chemische Verbindungen, wieder in seine Elemente gespalten werden. Es wurde dies zuerst beim Giessen von geschmolzenem Platin in Wasser beobachtet, wobei Gasbläschen aufsteigen, welche aus Knallgas bestehen (Grove). Man schrieb diese Zersetzung des Wassers einer katalytischen Wirkung des Platin's zu. Erst durch *Sainte-Claire Deville* wurden die durch die Wärme bewirkten Zersetzungserscheinungen näher erforscht und aufgeklärt, und damit eines der wichtigsten Kapitel der theoretischen Chemie erschlossen. Er zeigte, dass eine solche Zersetzung — Dissociation — nicht plötzlich erfolgt, sondern allmählig, dass sie mit steigender Temperatur beständig zunimmt und durch das entgegengesetzte Vereinigungsbestreben der Componenten begrenzt ist. Die Temperatur der halb vollendeten Zersetzung wird gewöhnlich als die Zersetzungstemperatur bezeichnet.

Die Dissociation des Wassers lässt sich leicht, nach Sainte-

Claire Deville, durch folgenden Versuch nachweisen. Durch eine poröse Thonröhre a, welche in einer weiteren undurchdringlichen Porzellanröhre eingekittet ist und in einem Ofen zur Weissgluth erhitzt wird, leitet man Wasserdampf (Fig. 56). Das Wasser wird dabei theilweise zersetzt; der leichtere Wasserstoff, welcher schneller

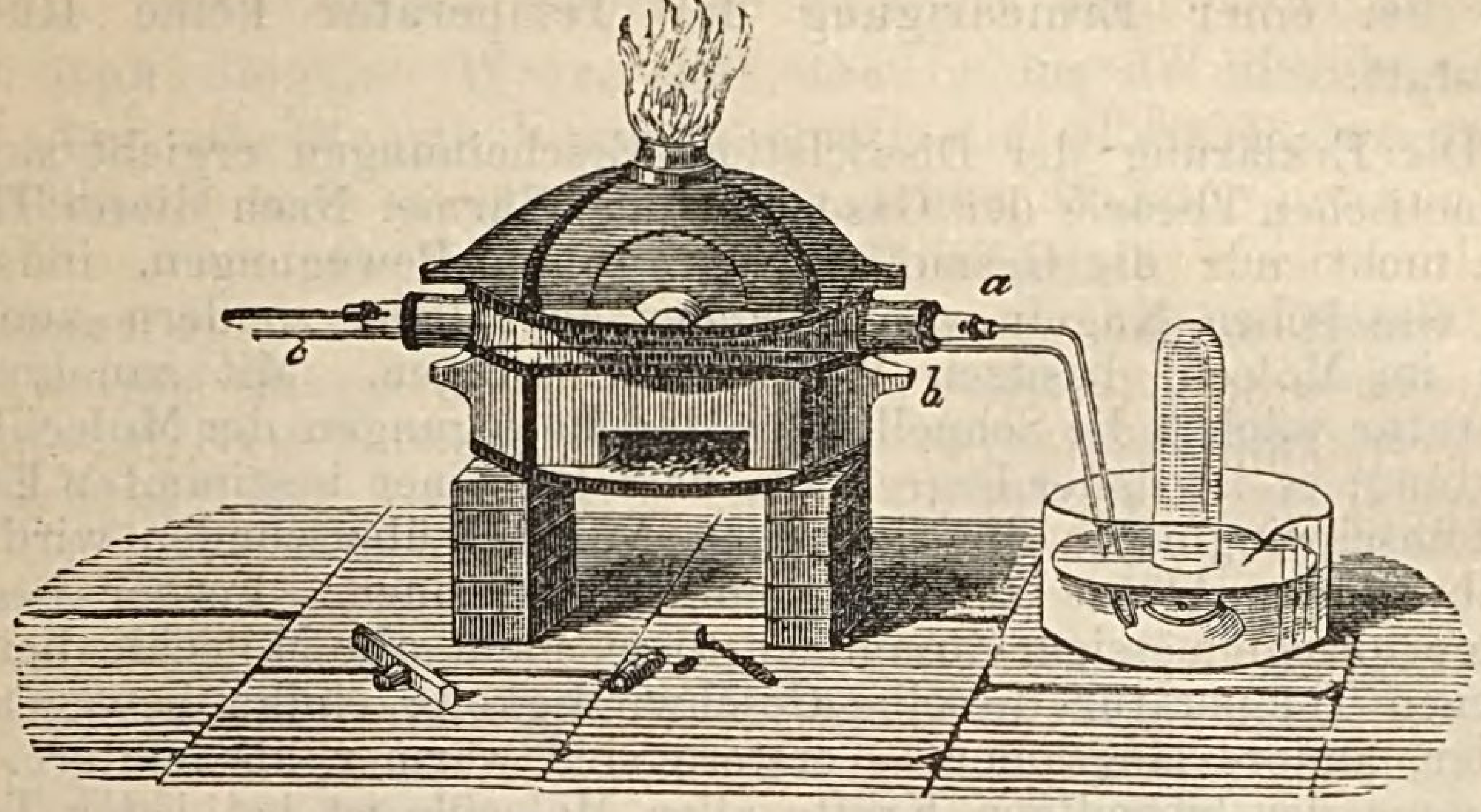


Fig. 56.

durch die poröse Thonröhre diffundirt als der Sauerstoff, dringt in die weitere Porzellanröhre und entweicht durch das Gasableitungsrohr b. Der Sauerstoff entweicht grösstentheils aus der inneren Röhre bei a; ein Theil desselben diffundirt aber zugleich mit dem Wasserstoff und verbindet sich mit ihm auf's Neue. Um dies zu vermeiden, leitet man durch die weitere Porzellanröhre einen Strom Kohlensäuregas, welcher den Wasserstoff mit sich reisst. Das Kohlensäuregas wird durch die Aetznatronlösung der Aufsammlungswanne absorbirt, während im Cylinder sich Knallgas ansammelt. Die Zersetzung des Wassers beginnt gegen 1000^0 und ist gegen 2500^0 halbvollendet. Die Menge des in gleicher Zeit erhaltenen Knallgases wächst successive mit der Temperatur.

In gleicher Weise wie Wasser werden auch viele andere Verbindungen durch Wärme dissociirt, — so Kohlendioxyd, Chlorwasserstoff, Jod (s. S. 46), Chlorammonium, Fünffach-chlorphosphor PCl_5 etc. Es sind das alles exothermische Verbindungen; dieselben nehmen bei ihrer Zerlegung Energie auf und können daher nur allmählich, entsprechend der Energiezufuhr, zerlegt werden. Die Wärme wirkt hierbei der chemischen Affinität der Componenten entgegen; bei einer Erniedrigung der Temperatur findet daher eine partielle Wiedervereinigung der letzteren statt. Ganz anders erfolgt der Zerfall der endothermischen Verbindungen, so der des Kaliumchlorates ClO_4K in Chlorkalium und Sauerstoffs,

des Ammoniumnitrites $NO_2.NH_4$ in Wasser und Stickstoff, des Chlorstickstoffs in Chlor und Stickstoff etc. Diese Verbindungen entwickeln bei ihrer Zersetzung Wärme; die äussere Wärme wirkt daher nur anregend, die chemischen Affinitäten auslösend. Der Zerfall erfolgt unter gewissen Bedingungen explosionsartig, und findet bei einer Erniedrigung der Temperatur keine Rückbildung statt.

Die Erklärung der Dissociations-Erscheinungen ergiebt sich aus der kinetischen Theorie der Gase und der Wärme. Nach dieser Theorie haben nicht nur die Gasmolecüle gradlinige Bewegungen, indem sie gleich elastischen Kugeln von einander abprallen, sondern auch die Atome im Molecül besitzen Wärmeschwingungen. Mit zunehmender Temperatur wächst die Schnelligkeit der Bewegungen der Molecüle und der Atome; es ist daher begreiflich, dass bei einer bestimmten Energie der Atomschwingungen die chemische Affinität überwunden wird, und die gebundenen Atome sich von einander trennen. Ferner besitzen, in Folge unregelmässiger Zusammenstösse, nicht alle Molecüle bei einer gegebenen Temperatur dieselbe Geschwindigkeit; einige bewegen sich schneller, andere langsamer — erstere sind wärmer als letztere. Nur die Summe der lebendigen Kräfte aller Molecüle ist bei jeder Temperatur eine constante Grösse. Es unterliegen daher der Zersetzung nur die höher erwärmten Molecüle, deren Zahl mit der Temperatur zunimmt. Es folgt daraus, dass die Dissociation eine allmähliche ist und mit der Temperatur zunimmt; das Gesetz der Dissociation wird durch die Wahrscheinlichkeitscurve ausgedrückt.

Sehr bemerkenswerth und instructiv ist die Dissociation von festen Körpern, welche beim Erhitzen gasförmige Bestandtheile entwickeln, — so die Zersetzung von Calciumcarbonat (CO_3Ca) in Calciumoxyd und Kohlendioxyd, von Natrium- und Kaliumwasserstoff (K_2H) in ihre Elemente etc. Es ergiebt sich hierbei, dass die Dissociation nicht nur von der Temperatur, sondern auch vom äussern Druck abhängig ist, dass einer jeden Temperatur eine bestimmte Dissociationsspannung entspricht, — ein Druck, unter welchem die Zersetzung nicht mehr stattfindet. Näheres hierüber siehe bei Kaliumwasserstoff und Calciumcarbonat.

Die Erkenntniss der Dissociation, d. h. der partiellen mit der Temperatur zunehmenden Zersetzung, giebt uns über eine Reihe chemischer Erscheinungen und Vorgänge näheren Aufschluss und Erklärung. So zunächst über die sog. anormalen Dampfdichten, welche dem Gesetz von Avogadro (S. 74) scheinbar widersprechen; alle Abweichungen von demselben beruhen stets auf dem Zerfall complicirterer Molecüle in einfachere (s. Schwefel, S. 107). Umgekehrt kann aus der beobachteten Dampfdichte leicht die Grösse der Dissociation abgeleitet werden.

Ferner findet aus der Dissociation die sonst räthselhafte Massenwirkung bei den sog. umkehrbaren (inversen) Reactionen eine einfache Erklärung. Wir sahen vorhin, dass glühendes Eisen Wasser zersetzt unter Bildung von Eisenoxydoxydul und Ausscheidung von Wasserstoff:

$$3Fe + 4H_2O = Fe_3O_4 + 4H_2.$$

Leitet man dagegen Wasserstoff über glühende Eisenoxyde, so findet der umgekehrte Vorgang statt: die Eisenoxydverbindung wird reducirt und es entstehen Eisen und Wasser:

$$Fe_3O_4 + 4H_2 = 3Fe + 4H_2O.$$

Im ersteren Falle wirkt überschüssiges Wasser. Einige Molecüle desselben werden dissociirt; der Sauerstoff verbindet sich mit dem Eisen, während der frei gewordene Wasserstoff durch die überschüssigen Wasserdämpfe weggeführt wird. Im zweiten Fall kann man annehmen, dass das Eisenoxyd eine spurenweise Dissociation erleidet: der freiwerdende Sauerstoff verbindet sich mit dem Wasserstoff zu Wasser, welches durch den überschüssigen Wasserstoff weggeführt und der Einwirkung auf das reducirte Eisen entzogen wird. Bei der Zusammenwirkung der Körper in einem geschlossenen Raume muss bei gegebener Temperatur ein Gleichgewichtszustand eintreten, wo Fe_3O_4, Fe, H_2O und H_2 zugleich vorkommen. Ein derartiger Gleichgewichtszustand findet bei jeder Dissociation statt.

In analoger Weise wird Chlorwasserstoffgas durch Sauerstoff in der Glühhitze unter Bildung von Wasserdampf und Chlorgas zerlegt, während umgekehrt Wasserdampf und Chlorgas sich zu Chlorwasserstoff und Sauerstoff umsetzen (s. Seite 61). Da der Chlorwasserstoff beständiger ist als Wasser und erst bei höherer Temperatur dissociirt wird, so ist in der Glühhitze die Bildung von Chlorwasserstoff bevorzugt.

Quantitative Zusammensetzung des Wassers.

Die Gewichtszusammensetzung des Wassers wird am genauesten durch eine Synthese desselben festgestellt, indem man Kupferoxyd durch Wasserstoff reducirt:

$$\underset{\text{Kupferoxyd}}{CuO} + H_2 = \underset{\text{Kupfer.}}{Cu} + H_2O$$

Man erhitzt eine gewogene Menge Kupferoxyd (welche eine bestimmte Menge Sauerstoff enthält) in einem Strome reinen trockenen Wasserstoffs und wägt die erhaltene Menge Wasser. Die Operation kann mittelst des Fig. 57, S. 96 abgebildeten Apparates ausgeführt werden. Der in der Flasche A entwickelte Wasserstoff wird in B gewaschen und dann in den Röhren C, D und E,

welche Wasser absorbirende Körper enthalten, völlig getrocknet. Die Kugelröhre F, aus schwerschmelzbarem Glase, enthält eine gewogene Menge Kupferoxyd und wird mit einer Lampe erhitzt. Das gebildete Wasser sammelt sich in der Kugel G und wird

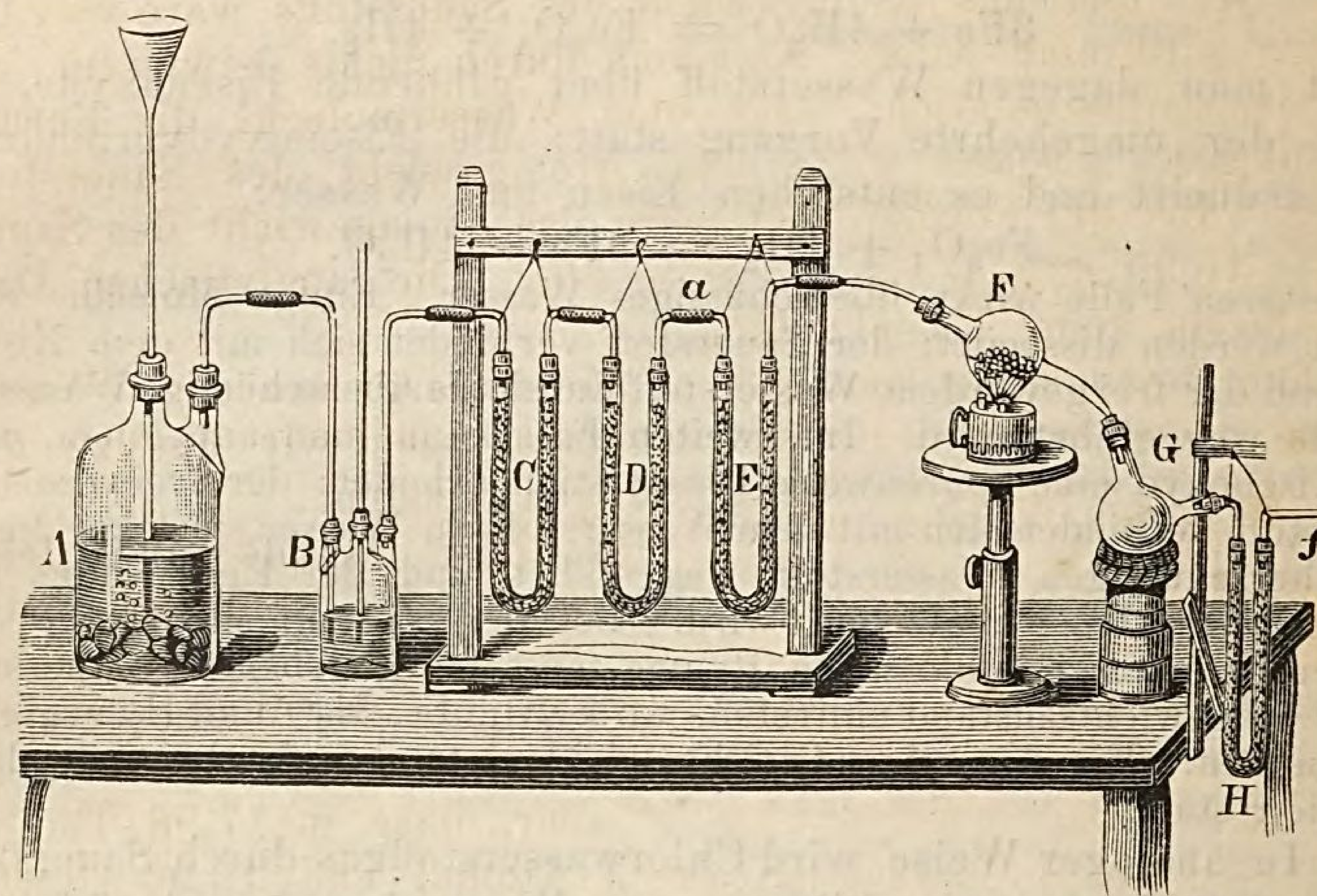


Fig. 57.

vollends in der Röhre H absorbirt. Man leitet so lange Wasserstoff durch, bis alles Kupferoxyd zu rothem metallischem Kupfer reducirt ist, lässt dann abkühlen und wägt F für sich und G und H zusammen. Der Gewichtsverlust der Kugel F drückt die Sauerstoffmenge aus, welche sich mit Wasserstoff zu Wasser verbunden hat. Die Gewichtszunahme von G und H giebt die Menge des gebildeten Wassers. Die Differenz zeigt uns die im Wasser enthaltene Wasserstoffmenge. Auf solche Weise findet man, dass in 100 Gewichtstheilen Wasser enthalten sind:

11,136	Theile Wasserstoff
88,864	„ Sauerstoff
100,000	Theile Wasser.

Oder 1 Theil Wasserstoff und 7,98 Theile Sauerstoff geben 8,98 Theile Wasser.

Molecularformel des Wassers. Atomgewicht des Sauerstoffs.

Enthielte das Molecül Wasser (ähnlich wie HCl) 1 Atom Wasserstoff und 1 Atom Sauerstoff, so wäre seine chemische Formel HO und das Atomgewicht des Sauerstoffs wäre = 7,98. Indessen wird eine solche Annahme durch nichts bewiesen. Es wäre ebensogut möglich, dass dem Wassermolecül die Formel HO_2 zukäme; alsdann wäre das Atomgewicht des Sauerstoffs = 3,99. Bei der Formel H_2O wäre das Atomgewicht des Sauerstoffs = 15,96 u. s. w. (vgl. Seite 66). Die analytischen Data bieten hierin keine Entscheidung.

Zur Bestimmung der wahren Moleculargrösse des Wassers und des Atomgewichts des Sauerstoffs müssen wir uns zu den Seite 72—75 dargelegten Betrachtungen wenden.

In gleichen Volumen aller Gase oder Dämpfe sind gleich viel Molecüle enthalten; die Moleculargewichte sind daher den Gasdichten proportional und betragen das Doppelte der auf Wasserstoff = 1 bezogenen Gasdichten. Die Dichte des Wasserdampfes beträgt 8,98 (H = 1, Seite 87); das Gewicht der Wassermolecüle daher 17,96. Die Analyse ergiebt aber, dass in 17,96 Theilen Wasser 2 Gewth. Wasserstoff (= 2 Atome) und 15,96 Gewth. Sauerstoff enthalten sind. Demnach enthält das Wassermolecül nicht mehr und nicht weniger als 2 Atome Wasserstoff. Dass die mit demselben verbundenen 15,96 Th. Sauerstoff einem Atom entsprechen (dass das Atomgewicht nicht etwa die Hälfte beträgt, in welchem Falle die Molecularformel des Wassers H_2O_2 sein würde), ergiebt sich daraus, dass die Analyse in keiner der unzähligen Sauerstoffverbindungen im Molecül weniger als 15,96 Theile Sauerstoff nachgewiesen hat (vgl. S. 75). Die *Molecularformel des Wassers ist daher $H_2O = 17,96$.* Die Gasdichte des Sauerstoffs ist 15,96, das Moleculargewicht also 31,92; demnach besteht das *Sauerstoffmolecül aus 2 Atomen, $O_2 = 31,92$.*

Nachdem wir so die Molecularformel des Wassers und das Atomgewicht des Sauerstoffs abgeleitet haben, ziehen wir folgende Schlussfolgerungen:

1) 15,96 Gewichtstheile Sauerstoff erfüllen dasselbe Volum wie 1 Gewichtstheil Wasserstoff; da nun 15,96 Th. Sauerstoff sich mit 2 Th. Wasserstoff verbinden, so muss bei der Wasserbildung *1 Volum Sauerstoff* sich mit *2 Volumen Wasserstoff* vereinigen.

2) In gleichen Volumen sind gleichviel Molecüle enthalten; n Molecüle Sauerstoff (O_2) verbinden sich daher mit 2n Mole-

BIBLIOTHECA REGIA MONACENSIS

cülen Wasserstoff (H_2). Dieselben bilden 2n Molecüle Wasser, mithin 2 Volume Wasserdampf:

$$\underset{2\ \text{Volume}}{2nH_2} + \underset{1\ \text{Volum}}{nO_2} = \underset{2\ \text{Volume}}{2nH_2O}$$

Demnach condensiren sich *2 Volume Wasserstoff und 1 Volum Sauerstoff zu 2 Volumen Wasserdampf.*

Derselbe Schluss ergiebt sich auch aus der Dampfdichte des Wassers. Da 1 Volum Wasserdampf = 8,98 wiegt, 2 Gewth. Wasserstoff aber mit 15,96 Gewichtstheilen Sauerstoff 17,96 Gewth. Wasser bilden, so muss diese Menge Wasser in Dampfform 2 Volume erfüllen. Umgekehrt wird durch diese Volumverhältnisse bewiesen, dass das Molecül Sauerstoff aus 2 Atomen besteht (vgl. S. 72).

Diese Schlussfolgerungen werden durch folgende Versuche bestätigt:

1) Man zersetzt Wasser durch den galvanischen Strom im Voltameter oder, geeigneter, im Hofmann'schen Apparat (Fig. 47, Seite 69). Alsdann findet man, dass das Volum des ausgeschiedenen Wasserstoffs doppelt so gross ist, wie das des Sauerstoffs. Dasselbe lässt sich auch synthetisch nachweisen. Man führt in eine mit Quecksilber gefüllte Eudiometerröhre (siehe Luft) 1 Volum Sauerstoff und 2 Volume Wasserstoff ein und lässt durch das Gemenge einen electrischen Funken durchschlagen. Dadurch vereinigen sich beide Gase, indem sie eine geringe Menge flüssigen Wassers bilden: alles Gas ist verschwunden, und die Eudiometerröhre füllt sich ganz mit Quecksilber. An Stelle eines Eudiometers lässt sich zu diesem Versuche (wie auch zu vielen andern) sehr geeignet folgender Apparat von Hofmann anwenden (Fig. 58). Derselbe besteht aus einer U-förmigen Glasröhre, deren einer Schenkel oben offen und unten mit einer Abflussröhre versehen ist. Der andere Schenkel stellt wesentlich ein Eudiometer dar; derselbe ist in Cubikcentimeter getheilt, enthält am obern Ende zwei eingeschmolzene Platindrähte und ist mit einem Hahn versehen, um die Gase auslassen und prüfen zu können. Man füllt die Röhre bis zum Hahne mit Quecksilber und führt in den Eudiometerschenkel 1 Volum Sauerstoff und 2 Volume Wasserstoff ein. Die seitliche Abflussröhre dient dazu, um durch Abfliessenlassen

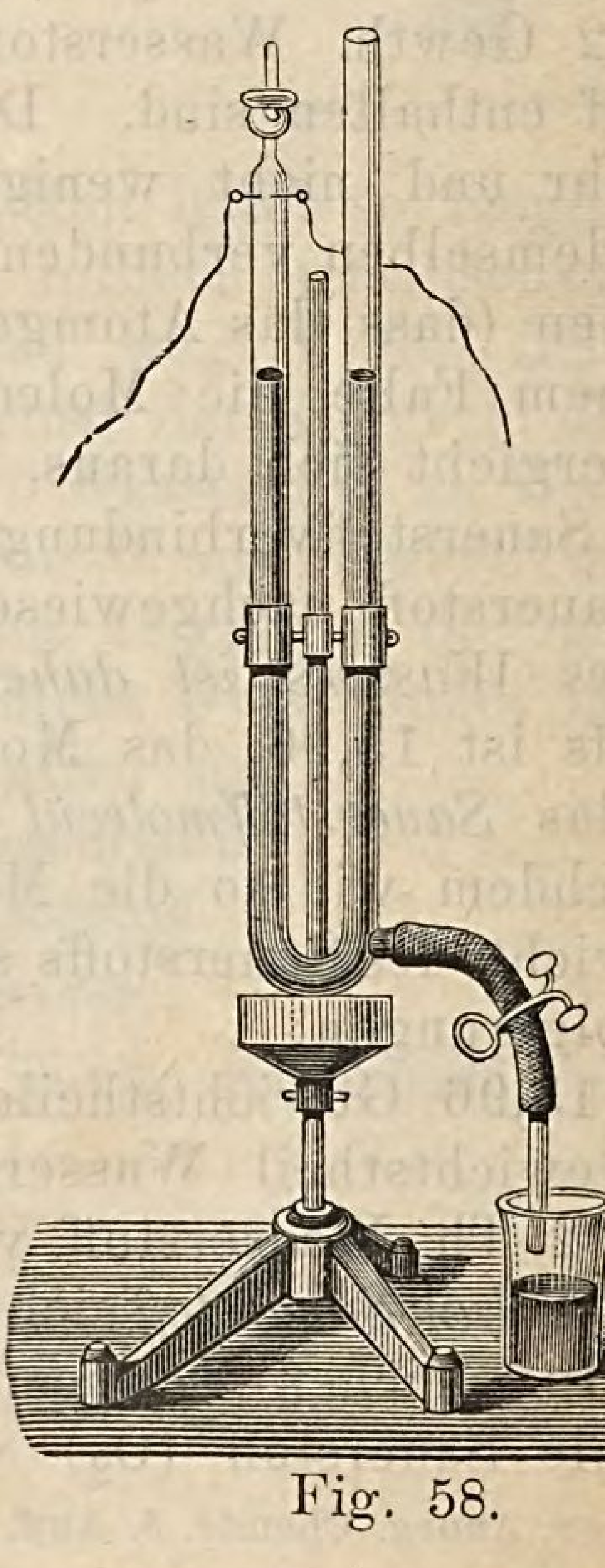


Fig. 58.

von Quecksilber, bis zum gleichen Niveau in beiden Schenkeln, die Gase stets unter demselben Atmosphärendruck messen und daher ihre Volume leicht vergleichen zu können.

2) Um das Volum des gebildeten Wassers in Dampfform zu bestimmen, braucht man nur nach der Explosion das gebildete Wasser durch Erhitzen in Dampfform überzuführen. Es dient dazu folgender Apparat (Fig. 59). Derselbe ist im Wesentlichen der schon in Fig. 58 abgebildete Apparat, dessen Eudiometerschenkel oben zugeschmolzen und mit einer weitern Glasröhre umgeben ist. Durch diese Röhre leitet man die Dämpfe einer Flüssigkeit, welche über 100° siedet (etwa Anilin). Die Flüssigkeit wird im Kolben A gekocht, ihre Dämpfe durchstreichen

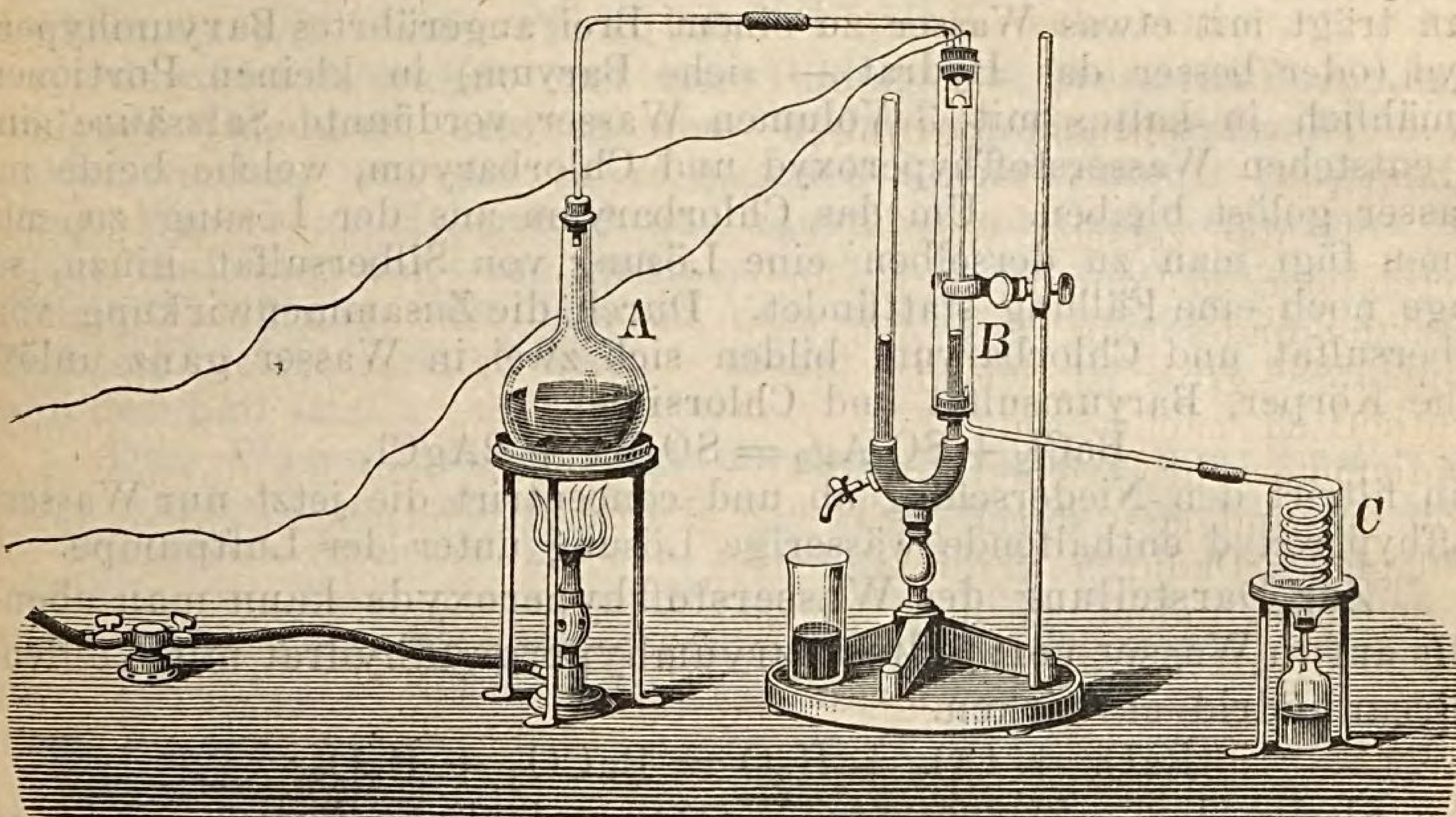


Fig. 59.

die Umhüllungsröhre B und werden in dem Schlangenrohr C condensirt. Das angewandte Gasgemenge von H und O wird zuerst auf dieselbe Temperatur erhitzt, sein Volum abgelesen, dann die Explosion hervorgebracht und das Volum des gebildeten Wasserdampfes bestimmt. Man findet so, dass das Volum des Wasserdampfes $^2/_3$ des Volums des Gasgemenges beträgt, — dass somit aus 3 Volumen Knallgas 2 Volume Wasserdampf entstehen.

Aus dem specifischen Gewicht des Wasserstoffs und des Sauerstoffs und den Volumverhältnissen, nach welchen sie sich verbinden, lässt sich leicht die Gewichtszusammensetzung des Wassers ableiten:

1 Volum	Sauerstoff	wiegt	15,96	Gew.-Th.
2 „	Wasserstoff	„	2	„
das gebildete	Wasser	„	17,96	„

17,96 Gewichtstheile Wasser enthalten daher 15,96 Theile Sauerstoff und 2 Theile Wasserstoff, oder in 100 Theilen sind enthalten 88,86 Theile Sauerstoff und 11,14 Theile Wasserstoff (vgl. S. 96).

2. Wasserstoffhyperoxyd.

$H_2O_2 = 33,92$.

Ausser dem Wasser bildet der Sauerstoff noch eine andere Verbindung mit Wasserstoff, welche Wasserstoffhyperoxyd genannt wird. Dieselbe entsteht bei der Einwirkung verdünnter Säuren auf einige Hyperoxyde, wie Kalium-, Calcium- und Baryumhyperoxyd. Gewöhnlich gewinnt man sie durch Einwirkung von Salzsäure auf Baryumhyperoxyd:

$$\underset{\text{Baryumhyperoxyd}}{BaO_2} + 2HCl = \underset{\text{Chlorbaryum.}}{BaCl_2} + H_2O_2$$

Man trägt mit etwas Wasser zu einem Brei angerührtes Baryumhyperoxyd (oder besser das Hydrat — siehe Baryum) in kleinen Portionen allmählich in kalte, mit 3 Volumen Wasser verdünnte Salzsäure ein. Es entstehen Wasserstoffhyperoxyd und Chlorbaryum, welche beide im Wasser gelöst bleiben. Um das Chlorbaryum aus der Lösung zu entfernen fügt man zu derselben eine Lösung von Silbersulfat hinzu, so lange noch eine Fällung stattfindet. Durch die Zusammenwirkung von Silbersulfat und Chlorbaryum bilden sich zwei in Wasser ganz unlösliche Körper, Baryumsulfat und Chlorsilber:

$$BaCl_2 + SO_4Ag_2 = SO_4Ba + 2AgCl.$$

Man filtrirt den Niederschlag ab und concentrirt die jetzt nur Wasserstoffhyperoxyd enthaltende wässerige Lösung unter der Luftpumpe.

Zur Darstellung des Wasserstoffhyperoxyds kann man ebenfalls auf in Wasser vertheiltes Baryumhyperoxydhydrat mit Kohlensäureanhydrid einwirken.

$$BaO_2 + CO_2 + H_2O = BaCO_3 + H_2O_2.$$

Man filtrirt das gebildete, in Wasser unlösliche Baryumcarbonat ab und concentrirt die Lösung.

Am zweckmässigsten gewinnt man das Wasserstoffhyperoxyd, indem man feuchtes Baryumhyperoxydhydrat in kalte verdünnte Schwefelsäure einträgt. Die Reaction verläuft nach der Gleichung:

$$BaO_2 + SO_4H_2 = SO_4Ba + H_2O_2.$$

Wenn die Schwefelsäure fast neutralisirt ist, filtrirt man die Lösung, fällt aus dem Filtrate die geringe Menge freier Schwefelsäure vorsichtig durch verdünnte Barytlösung und concentrirt das Filtrat durch Verdunsten unter der Luftpumpe. Trockenes käufliches Baryumhyperoxydhydrat ist nicht anwendbar. Sehr leicht erhält man verdünnte Hyperoxydlösung, wenn man Natriumhyperoxyd (erhalten durch Schmelzen von Natrium an der Luft) in verdünnte Weinsäure einträgt.

Ausser durch Umsetzung von Metallhyperoxyden entsteht das Wasserstoffhyperoxyd noch vielfach auf andere Weise (obgleich nur in geringer Menge). So bildet es sich häufig bei langsamen Oxydationen,

wobei zuweilen auch Ozon entsteht. Lässt man mit Wasser übergossenen Phosphor sich an der Luft oxydiren (s. Seite 81), so findet sich im Wasser etwas Wasserstoffhyperoxyd, während die Luft Ozon enthält. Schüttelt man in einer mit Luft gefüllten Flasche Zink mit Wasser oder verdünnter Schwefelsäure, so entsteht Wasserstoffhyperoxyd, das durch weitere Einwirkung des Zinks wieder zerstört wird. Ebenso verhalten sich Kupfer, Blei, Eisen und andere Schwermetalle beim Schütteln mit mehr oder weniger verdünnter Schwefelsäure, ferner viele organische Substanzen, wie Pyrogallussäure und Gerbsäure, bei ihrer Oxydation an der Luft. Auch bei Verbrennungen entsteht häufig in geringer Menge Wasserstoffhyperoxyd (und Ozon), wenn man die Flamme rasch abkühlt, — so bei der Berührung einer Wasserstoff- oder Kohlenoxydflamme mit Wasser (Traube).

Gewöhnlich erklärt man diese Bildung von Wasserstoffhyperoxyd (und Ozon) dadurch, dass bei den Oxydationen Sauerstoffmolecüle gespalten werden, und die so nascirenden Sauerstoffatome in geringer Menge Wasser zu Hyperoxyd und Sauerstoff zu Ozon oxydiren. Das seltene Auftreten von Ozon findet entweder in der Schwierigkeit seiner Bildung Erklärung, oder dadurch, dass es durch die reagirenden Körper (Zink etc.) leicht zerstört wird, — ebenso wie das auch mit dem Hyperoxyd der Fall ist.

Dass Wasserstoffhyperoxyd durch Oxydation von Wasser gebildet werden kann, scheint durch seine Entstehung bei der Oxydation des Phosphors erwiesen zu sein. Ebenso durch seine Bildung beim Schütteln von Terpentinöl mit Wasser und Luft, oder wenn man in Aether Ozon leitet und den ozonisirten Aether mit Wasser ausschüttelt (direct wird Wasser durch Ozon nicht oxydirt) etc. Es erscheint jedoch wahrscheinlich, dass bei den meisten Oxydationsreactionen die Bildung von Wasserstoffhyperoxyd durch Reduction von Sauerstoff erfolgt (Traube). So kann man annehmen, dass z. B. beim Schütteln von Zink (Blei, Eisen) mit Luft und Wasser (oder verdünnter Schwefelsäure) letzteres in der Weise zerlegt wird, dass die Hyperoxylgruppe sich mit dem Zink zu Zinkhydroxyd, der freiwerdende Wasserstoff mit Sauerstoff zu Wasserstoffhyperoxyd verbindet:

$$Zn + 2OHH + O_2 = Zn(OH)_2 + H_2O_2.$$

Eine Bestätigung findet diese Annahme in der Electrolyse des Wassers, wobei am negativen Pol (wo Wasserstoff auftritt) beim Durchleiten von Luft oder Sauerstoff Wasserstoffhyperoxyd gebildet wird:

$$2H + O_2 = H_2O_2.$$

Ferner spricht hiefür die Bildung von Wasserstoffhyperoxyd beim Schütteln von Palladiumwasserstoff (Seite 36) mit Wasser und Luft:

$$2Pd_2H + O_2 = 4Pd + H_2O_2.$$

Das entstandene Hyperoxyd wird durch den überschüssigen Palladiumwasserstoff weiter zerlegt:

$$2Pd_2H + H_2O_2 = 4Pd + 2H_2O.$$

In allen diesen Fällen kann die Bildung des Wasserstoffhyperoxydes durch die Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf Sauerstoff erklärt werden.

Nach den neuesten Untersuchungen scheint bei den meisten Oxy-

dations- und Verbrennungsreactionen eine intermediäre Bildung von Wasserstoffhyperoxyd stattzufinden, da dieselben nur bei Gegenwart von Feuchtigkeit erfolgen. So wird ein völlig trockenes Gemenge von Kohlenoxyd und Sauerstoff weder durch Glühen noch durch den electrischen Funken zur Explosion gebracht (Dixon) und eine Kohlenoxyd-flamme erlischt in einer völlig trockenen Atmosphäre (Traube). Ebenso vermag völlig trockener amorpher Phosphor oder Holzkohle in trockenem Sauerstoff nicht zu brennen (Baker), — ähnlich wie Zink, Eisen, Natrium etc. sich nur bei Gegenwart von Feuchtigkeit in Sauerstoff oxydiren.

Das unter der Luftpumpe soviel als möglich concentrirte Wasserstoffhyperoxyd stellt eine farblose, syrupdicke Flüssigkeit dar, vom specifischen Gewicht 1,45, welche bei -30^0 C. noch nicht erstarrt; aus verdünntern Lösungen friert reines Wasser aus. Es hat einen bitterherben Geschmack, mischt sich in allen Verhältnissen mit Wasser und verdampft im luftleeren Raum. Sehr verdünnte, wässerige Lösungen können ohne Zersetzung des Wasserstoffhyperoxydes gekocht werden, wobei ein Theil desselben mit dem Wasserdampf übergeht.

In concentrirter Lösung ist das Wasserstoffhyperoxyd sehr unbeständig und zersetzt sich leicht unter Sauerstoffausscheidung; in verdünnter, etwas angesäuerter Lösung hält es sich länger. Die Zersetzung findet allmählich schon bei mittlerer Temperatur statt; durch Erhitzen kann sie bis zur Explosion gesteigert werden. In Folge dieser leichten Zersetzbarkeit wirkt das Wasserstoffhyperoxyd, da der Sauerstoff *in statu nascendi* auftritt (Seite 43), stark oxydirend. So werden Selen, Chrom, Arsen in die entsprechenden Säuren verwandelt; Schwefelmetalle zu schwefelsauren Salzen (PbS zu SO_4Pb) oxydirt; aus Bleiacetatlösung wird braunes Bleihyperoxyd gefällt, das durch überschüssiges Wasserstoffhyperoxyd wieder entfärbt wird (s. unten). Organische Farbstoffe werden entfärbt und zerstört. Aus Schwefelwasserstoff wird Schwefel, aus Chlorwasserstoff und Jodwasserstoff werden Chlor und Jod abgeschieden ($H_2O_2 + 2HJ = 2H_2O + J_2$). Es wirkt daher das Wasserstoffhyperoxyd ähnlich wie das Ozon; beide Substanzen verlieren leicht ein Atom Sauerstoff, das sich leicht auf andere Körper überträgt.

Auf eine neutrale Lösung von Jodkalium wirkt Wasserstoffhyperoxyd nur sehr langsam ein, während Ozon sofort Jod ausscheidet; fügt man aber zu der Lösung etwas Platinmohr oder Eisenvitriol oder Blutkörperchen (vergl. S. 85), so wird sofort Jod ausgeschieden, welches hinzugesetzten Stärkekleister tief blau färbt.

In allen diesen Fällen wirkt das Wasserstoffhyperoxyd oxydirend. Einige Körper dagegen werden durch H_2O_2 reducirt, unter Ausscheidung von Sauerstoff; es sind das einige wenig beständige Oxyde, Hyperoxyde und die höchsten Sauerstoffverbindungen einiger Metalle, wie Uebermangansäure und Chromsäure. So werden Silberoxyd, Quecksilberoxyd, Goldoxyd unter lebhafter Sauerstoffentwickelung zu den entsprechenden Metallen reducirt:

$$Ag_2O + H_2O_2 = 2Ag + H_2O + O_2.$$

Bleihyperoxyd wird zu Bleioxyd:

$$PbO_2 + H_2O_2 = PbO + H_2O + O_2.$$

Die rothe Lösung des Kaliumpermanganats (MnO_4K) wird bei Gegenwart von Säuren entfärbt indem ein Manganoxydulsalz entsteht (s. Seite 104). Auf gleiche Weise werden Chromsäure und deren Salze in Chromoxyd verwandelt:

$$2CrO_3 + 3H_2O_2 = Cr_2O_3 + 3H_2O + 3O_2.$$

Aehnlich zersetzen sich Ozon und H_2O_2 allmählig zu Wasser und Sauerstoff:

$$O_3 + H_2O_2 = O_2 + H_2O + O_2.$$

Chlor wird in wässeriger Lösung durch Wasserstoffhyperoxyd zu unterchloriger Säure oxydirt:

$$Cl_2 + H_2O_2 = 2HOCl,$$

welche durch überschüssiges Hyperoxyd wieder reducirt wird:

$$ClOH + H_2O_2 = ClH + H_2O + O_2.$$

Alle diese Reductionsreactionen werden gewöhnlich in folgender Weise erklärt. Die Sauerstoffatome (wie auch die anderer Elemente) haben zu einander eine bestimmte Affinität, die bei ihrem Zusammentritt zu Molecülen gesättigt wird. In Folge dessen lösen die mit anderen Körpern nur schwach verbundenen Sauerstoffatome sich von letzteren ab, vereinigen sich untereinander und bilden freie Sauerstoffmolecüle OO. Es wird daher durch diese Reactionen der aus der Gasdichte abgeleitete Schluss bestätigt, dass die Molecüle der freien Elemente aus zwei (oder mehreren) Atomen bestehen.

Eine prägnantere Erklärung der grossen Reactionsfähigkeit des Wasserstoffhyperoxydes ergiebt sich aus seinem thermochemischen Verhalten. Aehnlich dem Ozon (s. Seite 84), ist das Wasserstoffhyperoxyd in Beziehung zum Wasser eine endothermische Verbindung, d. h. es enthält mehr Energie als letzteres:

$$(H_2O, O) = -23{,}07 \text{ Calor.}$$

Seine Bildung aus Wasser kann daher nur durch Energiezufuhr erfolgen; umgekehrt geht es unter Wärmeabgabe leicht wieder in das stabilere Wasser über. Die Oxydationen mittelst Wasserstoffhyperoxyd erfolgen daher, ähnlich wie beim Ozon, weit leichter und energischer als mittelst freiem Sauerstoff.

Drittens endlich erleidet das Wasserstoffhyperoxyd durch

viele Körper, namentlich wenn dieselben fein zertheilt sind, eine Zersetzung in Wasser und Sauerstoff, ohne dass diese Körper selbst verändert werden. In dieser Art wirken Gold, Platin, Silber, Manganhyperoxyd, Kohle und andere. Derartige Wirkungen, bei denen einer der reagirenden Körper augenscheinlich keine Veränderung erleidet, hat man *katalytische* genannt. In vielen Fällen erklären sie sich durch die vorläufige Bildung von Zwischenprodukten, welche dann aufeinander einwirken. So kann man annehmen, dass bei der Einwirkung von Silber und Gold auf H_2O_2 zuerst Oxyde gebildet werden, welche durch H_2O_2 auf die oben erwähnte Weise reducirt werden.

Reactionen zur Nachweisung des Wasserstoffhyperoxyds. Jodkalium wird durch H_2O_2 nur langsam zersetzt; bei Gegenwart von Eisenvitriol jedoch scheidet sich sofort Jod aus, welches durch die Blaufärbung von Stärkekleister erkannt werden kann. Ebenso wird bei Gegenwart von Eisenvitriol Guajaktinctur sofort blau gefärbt, Indigolösung entfärbt. Am charakteristischsten für H_2O_2 ist folgende Reaction: man bringt zu einer Chromsäurelösung etwas H_2O_2, fügt Aether hinzu und schüttelt heftig durch; der oben aufschwimmende Aether färbt sich alsdann schön dunkelblau (vgl. Chromsäure). Auch eine Lösung von Titansäure in Schwefelsäure (mit viel Wasser verdünnt) ist ein empfindliches Reagens; Spuren von H_2O_2 färben es orangegelb.

Quantitativ bestimmt man das Wasserstoffhyperoxyd mittelst Kaliumpermanganat (siehe Mangan), indem man letzteres zu der mit Schwefelsäure versetzten Lösung zufügt, bis bleibende Rothfärbung eintritt. Die Reaction verläuft nach der Gleichung:

$$2MnO_4K + 3SO_4H_2 + 5H_2O_2 = 2SO_4Mn + SO_4K_2 + 8H_2O + 5O_2.$$

Oder man schüttelt die auf Wasserstoffhyperoxyd zu prüfende Lösung (Regenwasser) in einem Stöpselglase mit fünfprocentiger Jodkaliumlösung und etwas Stärkekleister, lässt einige Stunden stehen und bestimmt das ausgeschiedene Jod colorimetrisch (Schöne).

Das Wasserstoffhyperoxyd findet sich in geringer Menge in der Luft und ist fast in jedem Regenwasser, häufig auch im Schnee nachzuweisen — nicht aber in natürlichem Thau und Reif. Seine Menge variirt von 0,05 bis 1 Milligramm im Liter Regen. Seine Entstehung in der Luft ist vielleicht verursacht durch die Einwirkung von Ozon auf Ammoniak, wobei Ammoniumnitrit, Wasserstoffhyperoxyd und Sauerstoff gebildet werden (Carius).

Aus der Analyse des Wasserstoffhyperoxydes ergiebt sich, dass in demselben auf 1 Theil Wasserstoff 15,96 Theile Sauerstoff enthalten sind; seine einfachste Formel wäre daher HO. Die Schwerflüchtigkeit der Verbindung, wie auch die oben erwähnten Reactionen, lassen jedoch annehmen, dass das Molecül Wasserstoffhyperoxyd complicirter ist und durch die Formel H_2O_2 ausge-

drückt wird. Man nimmt an, dass das Hyperoxyd aus zwei mit einander verbundenen Gruppen OH, welche man *Hydroxyle* nennt, besteht.

3. Schwefel.

$S = 31{,}98 \quad S_2 = 63{,}9$ (über 1000° C.)

Der Schwefel ist sowohl im freien Zustande als auch namentlich in Verbindungen in der Natur sehr verbreitet. Der freie Schwefel kommt in vulcanischen Gegenden vor, namentlich in Sicilien, wo er grosse Ablagerungen bildet, die mit Gyps, Kalkstein und Mergel gemengt sind. Die Verbindungen des Schwefels mit Metallen heissen Kiese, Blenden und Glanze. In Verbindung mit Sauerstoff und Kalk bildet der Schwefel, als schwefelsaurer Kalk, den weit verbreiteten Gyps. Ferner findet er sich in vielen organischen Substanzen.

Zur Gewinnung des Schwefels wird der natürliche Schwefel in Sicilien in grossen Meilern, die mit Erde bedeckt werden, ausgeschmolzen oder auch aus thönernen Retorten destillirt. Dieser käufliche Rohschwefel wird zur Reinigung auf Fabriken nochmals aus gusseisernen Retorten destillirt und der geschmolzene Schwefel in cylindrische Formen gegossen — Stangenschwefel. Kühlt man bei der Destillation die Schwefeldämpfe rasch ab (was in der Art geschieht, dass man sie in eine geräumige Kammer leitet, durch welche kalte Luft streicht), so verdichten sie sich zu einem feinen gelben Pulver, das Schwefelblume (Flores sulfuris) genannt wird.

Auch aus dem sehr verbreiteten Schwefelkies (FeS_2) kann der Schwefel durch Erhitzen gewonnen werden.

Der freie Schwefel tritt in mehreren allotropischen Modificationen auf (vgl. S. 84):

1) Der gewöhnliche oder octaëdrische oder rhombische Schwefel kommt in der Natur in schön ausgebildeten rhombischen Octaëdern (Fig. 21 und 22, S. 24) krytallisirt vor. Er ist blassgelb, hart und sehr spröde; beim Reiben wird er negativ electrisch. Sein specifisches Gewicht beträgt 2,05. In Alkohol und Aether ist er schwer löslich; ziemlich leicht in Kohlenwasserstoffen und ätherischen Oelen. Als beste Lösungsmittel dienen Schwefelchlorür (S_2Cl_2) und Schwefelkohlenstoff (CS_2); von letzterem lösen 100 Theile bei 22° C. 46 Theile Schwefel. Beim langsamen Verdunsten der Lösungen krystallisirt der Schwefel

in durchsichtigen, glänzenden rhombischen Octaëdern, wie der natürlich vorkommende. Er schmilzt bei 111^0,5 C. (113^0 C.) zu einer gelben, beweglichen Flüssigkeit, welche bei höherem Erwärmen dunkel und dick, und bei 250^0 so zähe wird, dass sie nicht mehr aus dem Gefässe sich ausgiessen lässt. Ueber 300^0 wird der Schwefel wieder dünnflüssig, destillirt bei 440^0 C. und verwandelt sich in einen orange-gelben Dampf.

2) Der prismatische oder monokline Schwefel bildet sich aus dem rhombischen, wenn man letztern bis zu seiner Schmelztemperatur erhitzt. Geschmolzener Schwefel erstarrt gewöhnlich monoklinisch (aus überschmolzenem Schwefel krystalliren bei 90^0 rhombische Krystalle). Am besten erhält man die monoklinen Krystalle auf folgende Weise. Man schmilzt Schwefel in einem thönernen Tiegel, lässt ihn langsam erkalten, bis sich eine Kruste gebildet, stösst dann die Kruste durch und giesst den flüssig gebliebenen Schwefel aus. Man findet alsdann die Wände des Tiegels mit langen, etwas biegsamen, durchsichtigen, bräunlich gelben Nadeln oder Prismen des monoklinen Systems bedeckt. Dieselben monoklinen Krystalle erhält man, wenn man eine gesättigte Lösung von Schwefel in Schwefelkohlenstoff in einer Glasröhre einschmilzt, dieselbe auf 100^0 C. erhitzt und dann allmählich erkalten lässt; es scheiden sich dann zuerst monokline Prismen, später bei niederer Temperatur rhombische Octaëder aus. Die aus der Lösung ausgeschiedenen monoklinen Krystalle sind fast farblos und ganz durchsichtig.

Aus der übersättigten Lösung von Schwefel in Benzin lassen sich nach Belieben prismatische oder octaëdrische Krystalle erhalten, wenn man kleine Fragmente der entsprechenden Krystalle in die Lösung einträgt.

Der monokline Schwefel hat ein geringeres specifisches Gewicht (= 1,96) und schmilzt erst bei 120^0. Er löst sich in denselben Lösungsmitteln, wie der rhombische Schwefel. Die monokline Modification ist wenig beständig: die durchsichtigen Prismen und Nadeln werden bei gewöhnlicher Temperatur undurchsichtig blassgelb und specifisch schwerer (wobei sie Wärme ausscheiden) und gehen in ein Aggregat von Octaëdern der rhombischen Modification über, welches die äussere Form der Prismen beibehält. Aehnlich verhält sich der Stangenschwefel: die frisch gegossenen Stangen bestehen aus monoklinischen Säulen, gehen aber mit der Zeit, indem sie ihr specifisches Gewicht ändern, in die rhombische Modification über.

3) Der weiche, plastische Schwefel scheint aus zwei

Modificationen zu bestehen. Man erhält ihn, wenn man Schwefel auf 230⁰ erhitzt und in einem dünnen Strahle in kaltes Wasser giesst, als eine weiche, plastische Masse von gelbbrauner Farbe und dem sp. Gew. 1,96. Nach einigen Tagen erhärtet er, indem er sich in rhombischen Schwefel verwandelt. Bei 95⁰ geht die Umwandlung momentan vor sich, unter beträchtlicher Wärmeentwickelung. Behandelt man den plastischen Schwefel mit Schwefelkohlenstoff, so löst er sich nur theilweise; es hinterbleibt ein amorphes Pulver, welches in Schwefelkohlenstoff unlöslich ist — amorpher unlöslicher Schwefel. Derselbe entsteht auch durch Einwirkung von Licht auf gelösten oder geschmolzenen Schwefel; wie auch durch Zersetzen der Halogenverbindungen des Schwefels mit Wasser. Die durch rasches Abkühlen von Schwefeldampf erhaltenen Schwefelblumen sind ebenfalls grösstentheils in Schwefelkohlenstoff unlöslich. Auf 100⁰ C. erhitzt geht der amorphe unlösliche Schwefel wieder in gewöhnlichen über.

Giesst man zur einer Lösung von Mehrfach-Schwefelkalium oder Schwefelcalcium Salzsäure so scheidet sich Schwefel als feines weisses Pulver aus, welches Schwefelmilch (Lac sulfuris) genannt wird:

$$K_2S_5 + 2HCl = 2KCl + H_2S + 4S.$$

Derselbe ist amorph, in Schwefelkohlenstoff löslich und geht allmählich in rhombischen Schwefel über.

Die Existenz dieser verschiedenen Modificationen des Schwefels kann man nur, ähnlich wie beim Ozon, dadurch erklären, dass man annimmt, ihre Molecüle beständen aus einer verschiedenen Zahl von Atomen. Diese Annahme wird durch das Verhalten des Schwefeldampfes bestätigt. Die Dampfdichte des Schwefels ist bei 500⁰ C. = 96 (H = 1) gefunden worden. Mit Zunahme der Temperatur, von 700⁰ an, nimmt die Dampfdichte stetig ab, wird erst bei etwa 1000⁰ constant und beträgt dann 32; das Moleculargewicht beträgt daher 64. Da nun das Atomgewicht des Schwefels (wie wir sehen werden) nahezu = 32 ist, so folgt daraus, dass bei 1000⁰ C. die Molecüle Schwefel aus zwei Atomen bestehen ($S_2 = 64 = 2 \times 32$). Bei 500⁰ C. aber, wo die Dampfdichte = 96, das Moleculargewicht daher = 192, besteht das Molecül Schwefel aus 6 Atomen ($S_6 = 6 \times 32 = 192$). Demnach werden die 6-atomigen Schwefelmolecüle beim weiteren Erhitzen dissociirt (vgl. Seite 92) und zerfallen in normale, 2-atomige Molecüle; die Dissociation beginnt bei 700⁰ und ist bei 1000⁰ voll-

ständig. Da somit die Schwefelmolecüle in Dampfform bei sehr hoher Temperatur aus 2, bei niedriger Temperatur aus 6 Atomen bestehen, so können wir annehmen, dass im flüssigen und festen Zustande die Molecüle noch complicirter sind, und dass die verschiedenen allotropischen Modificationen des Schwefels darauf beruhen, dass ihre Molecüle eine verschiedene Anzahl von Atomen enthalten. Aehnlich wie der Schwefel kommen auch die anderen festen Metalloide, z. B. Selen, Phosphor, Arsen, Kohlenstoff, Silicium, in verschiedenen Modificationen vor. Wir haben bis jetzt kein Mittel, die Moleculargrösse der Elemente im flüssigen und festen Zustande zu bestimmen; es spricht aber vieles dafür, dass die erwähnten Elemente im freien Zustande aus complexen Atomgruppen bestehen.

Chemische Eigenschaften. Seinem chemischen Verhalten nach ist der Schwefel dem Sauerstoff sehr ähnlich; gleich letzterem verbindet er sich direct mit den meisten Elementen. An der Luft auf 260° erhitzt, entzündet er sich und verbrennt mit lichtschwacher bläulicher Flamme zu gasförmigem Schwefeldioxyd (SO_2). Diese Vereinigung von Schwefel mit Sauerstoff zu Schwefeldioxyd findet allmählich schon bei niederen Temperaturen (gegen 180°) statt, wobei im Dunkeln eine weisse Phosphorescenzflamme auftritt. Fast alle Metalle verbinden sich direct mit Schwefel zu Schwefelmetallen oder Sulfiden. Reibt man Quecksilber mit Schwefelblumen und Wasser zusammen, so erhält man schwarzes Schwefelquecksilber. Ein feuchtes Gemenge von Eisenfeile und Schwefel erglüht nach einiger Zeit. Kupfer und Eisen verbrennen in Schwefeldampf. Die Schwefelverbindungen sind den Sauerstoffverbindungen sehr ähnlich, zeigen analoge Reactionen und besitzen meistens eine ähnliche Zusammensetzung, wie aus folgenden Formeln ersichtlich ist.

H_2O	Wasser	H_2S	Schwefelwasserstoff
KOH	Kaliumhydrat	KSH	Kaliumsulfhydrat
BaO	Baryumoxyd	BaS	Baryumsulfid
CO_2	Kohlendioxyd	CS_2	Schwefelkohlenstoff
CO_3K_2	Kaliumcarbonat	CS_3K_2	Kaliumsulfcarbonat.

Verbindungen des Schwefels mit Wasserstoff.

1. Schwefelwasserstoff.

$H_2S = 33,98$. Gasdichte $= 16,99$.

Der Schwefelwasserstoff kommt in der Natur hauptsächlich in vulkanischen Gasen und in den sogenannten Schwefelwässern vor. Er bildet sich stets bei der Fäulniss schwefelhaltiger organischer Substanzen (in Kloaken, Aborten), wie auch durch Reduction der schwefelsauren Alkalien durch sich zersetzende Kohlenstoffverbindungen.

Direct aus seinen Bestandtheilen bildet sich der Schwefelwasserstoff, obgleich in geringer Menge, wenn Wasserstoffgas durch siedenden Schwefel geleitet wird, oder wenn man Schwefeldämpfe mit Wasserstoff über auf 500° C. erhitzte poröse Körper (wie Bimstein, Ziegel) leitet. Verschiedene Schwefelmetalle werden beim Glühen in einem Strome von Wasserstoff unter Schwefelwasserstoffbildung reducirt:

$$Ag_2S + H_2 = 2Ag + H_2S.$$

Zur Darstellung von Schwefelwasserstoff lässt man Säuren auf Schwefelmetalle einwirken. Gewöhnlich nimmt man Schwefeleisen und mit Wasser verdünnte Schwefelsäure, wobei die Einwirkung schon bei gewöhnlicher Temperatur stattfindet:

$$\underset{\text{Schwefeleisen}}{FeS} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{SO_4H_2} = \underset{\text{Eisensulfat.}}{SO_4Fe} + H_2S.$$

Die Operation wird gewöhnlich im Apparat von Kipp (Seite 30) oder in dem Fig. 30 (Seite 31) abgebildeten Apparate ausgeführt. Der so erhaltene Schwefelwasserstoff enthält gewöhnlich auch Wasserstoff beigemengt, in Folge eines Gehaltes von metallischem Eisen im Schwefeleisen. Ganz reinen Schwefelwasserstoff gewinnt man durch Erhitzen von Schwefelantimon mit conc. Salzsäure:

$$Sb_2S_3 + 6HCl = 2SbCl_3 + 3H_2S.$$

E i g e n s c h a f t e n. Der Schwefelwasserstoff ist ein farbloses, nach faulen Eiern riechendes Gas; in grösserer Menge eingeathmet wirkt es betäubend und ist sehr giftig. Es verdichtet sich bei mittlerer Temperatur unter dem Druck von 14 Atmosphären (unter gewöhnlichem Druck bei — 74°) zu einer farblosen Flüssigkeit vom specifischen Gewicht 0,9, welche bei —85° C. zu einer weissen krystallinischen Masse erstarrt. Seine Gasdichte beträgt

16,99 (H = 1), oder 1,177 (Luft = 1). Wasser löst sein 3—4-faches Volum des Gases; die Lösung besitzt alle Eigenschaften des gasförmigen Schwefelwasserstoffs und wird Schwefelwasserstoff-Wasser genannt.

An der Luft entzündet, brennt das Gas mit bläulicher Flamme, indem Wasser und Schwefeldioxyd gebildet werden:

$$H_2S + 3O = H_2O + SO_2.$$

Bei ungenügendem Luftzutritt, oder wenn man die Flamme durch Einführung eines kalten Körpers abkühlt, verbrennt nur der Wasserstoff, während sich Schwefel im freien Zustande ausscheidet. In wässeriger Lösung zersetzt sich der Schwefelwasserstoff durch den Sauerstoff der Luft allmählich schon bei gewöhnlicher Temperatur, indem sich Schwefel als feines Pulver abscheidet:

$$H_2S + O = H_2O + S.$$

Das Schwefelwasserstoff-Wasser trübt sich daher beim Stehen an der Luft.

Aehnlich wie der Sauerstoff wirken auch die Halogene; es bilden sich Halogenwasserstoffe unter Ausscheidung von Schwefel:

$$H_2S + J_2 = 2HJ + S.$$

Es dient daher diese Reaction zur Darstellung von Jodwasserstoff (S. 55).

In Folge seiner Affinität zum Sauerstoff, entzieht der Schwefelwasserstoff letzteren vielen sauerstoffreichen Verbindungen und wirkt daher als Reductionsmittel (Seite 81). So werden Chromsäure, Mangansäure, Salpetersäure zu niederen Oxydationsstufen reducirt. Giesst man in ein mit trockenem H_2S gefülltes Gefäss etwas rauchende Salpetersäure, so entzündet sich das Gemenge mit schwacher Explosion.

Der Schwefelwasserstoff hat schwach saure Eigenschaften; er röthet blaues Lackmuspapier, bildet mit den Basen salzartige Verbindungen und wird daher auch Schwefelwasserstoffsäure genannt. Fast alle Metalle scheiden aus ihm Wasserstoff aus unter Bildung von Metallsulfiden:

$$Pb + H_2S = PbS + H_2.$$

Mit den Oxyden und Hydroxyden der Metalle bildet der H_2S Metallsulfide und Metallhydrosulfide (Sulfhydrate):

$$KOH + H_2S = \underset{\text{Kalium-hydrosulfid}}{KSH} + H_2O$$

$$CaO + H_2S = \underset{\text{Calcium-sulfid.}}{CaS} + H_2O$$

Man kann daher die Schwefelmetalle, ähnlich wie die Halogenmetalle als Salze der Schwefelwasserstoffsäure betrachten. Die Schwefelverbindungen fast aller Schwermetalle sind in Wasser und verdünnten Säuren unlöslich; sie werden daher aus den Lösungen der Metallsalze durch H_2S gefällt:

$$\underset{\text{Kupfersulfat}}{SO_4Cu} + H_2S = \underset{\text{Kupfersulfid}}{CuS} + \underset{\text{Schwefelsäure.}}{SO_4H_2}$$

Die erhaltenen Niederschläge sind verschiedenartig gefärbt (Schwefelkupfer — schwarz, Schwefelcadmium — gelb, Schwefelantimon — orange) und dienen daher zur Charakterisirung und Erkennung der entsprechenden Metalle. Mit Bleisalzlösung getränktes Papier wird durch H_2S sofort geschwärzt, unter Bildung von schwarzem Schwefelblei — empfindliche Reaction auf Schwefelwasserstoff.

Thermochemisches Verhalten. Der Schwefelwasserstoff ist eine schwach exothermische Verbindung. Bei der Vereinigung von Wasserstoffgas mit festem Schwefel zu Schwefelwasserstoff werden 4,5 Cal. entwickelt. Die Lösungswärme des gasförmigen Schwefelwasserstoffs in viel Wasser beträgt +4,7 Cal., so dass die Bildungswärme des Schwefelwasserstoffs in verdünnter wässeriger Lösung im Ganzen 9,2 Cal. beträgt:

$$(H_2, \text{S-Gas}) = 4{,}5 \quad (H_2S, Aq) = 4{,}7 \quad (H_2, S, Aq) = 9{,}2.$$

In Folge seiner geringen Bildungswärme entsteht der Schwefelwasserstoff nur schwierig durch directe Vereinigung seiner Elemente und kann leicht durch Hitze wieder in dieselben dissociirt werden. In gleicher Weise findet auch sein chemisches Verhalten durch die Bildungswärme eine nähere Erläuterung (s. S. 118).

Molecularformel des Schwefelwasserstoffs; Atomgewicht des Schwefels. Die Analyse des Schwefelwasserstoffs ergiebt, dass derselbe aus 1 Theil Wasserstoff und 16 (genauer 15,98) Theilen Schwefel besteht. Wäre die Molecularformel des Schwefelwasserstoffs HS, so wäre das Atomgewicht des Schwefels = 16 (vgl. Seite 97). Die grosse Analogie der Schwefelverbindungen mit den Sauerstoffverbindungen (Seite 108) lässt indessen für erstere ähnliche Formeln annehmen, wie für letztere. Die Molecularformel des Schwefelwasserstoffs wäre daher $H_2S = 34$ und das Atomgewicht des Schwefels = 32. Darnach muss die Gasdichte des Schwefelwasserstoffs $\frac{34}{2} = 17$ ($H = 1$) oder

1,17 (Luft = 1) betragen, was durch den directen Versuch bestätigt wird. Umgekehrt, folgt aus der Gasdichte, dass das Moleculargewicht des Schwefelwasserstoffs = 34. Da nun der Analyse nach in 34 Th. desselben 2 Th. Wasserstoff enthalten sind, so enthält das Molecül 2 Atome Wasserstoff. Dass die mit denselben verbundenen 32 Th. Schwefel einem Atom Schwefel entsprechen, ergiebt sich daraus, dass im Molecül keiner Schwefelverbindung weniger als 32 Th. Schwefel gefunden worden sind (vergl. S. 75).

Aus der Molecularformel H_2S schliessen wir ferner, dass der in 1 Volum Schwefelwasserstoff enthaltene Wasserstoff im freien Zustande das gleiche Volum erfüllt:

$$\underset{1\ \text{Volum}}{nH_2S} \quad \text{enthalten} \quad \underset{1\ \text{Volum}}{nH_2}.$$

Dieser Schluss wird durch folgenden Versuch bestätigt. In eine gebogene, mit Quecksilber gefüllte Glasröhre (Fig. 60) bringt man trockenes H_2S-Gas, führt dann in die Krümmung der Röhre ein Stückchen metallisches Zinn ein und erhitzt mit einer Lampe. Der Schwefel des Schwefelwasserstoffs verbindet sich alsdann mit dem Zinn zu festem Schwefelzinn, während der Wasserstoff in freiem Zustande ausgeschieden wird; sein Volum ist genau gleich dem Volum des angewandten Schwefelwasserstoffs. Die mit dem Wasserstoff (2 Th.) verbundene Menge Schwefel (32 Th.) würde in Gasform bei 1000° (wo die Gasdichte = 32, Seite 107) genau das halbe Volum des Wasserstoffs betragen, bei 500° aber, wo die Gasdichte des Schwefels die dreifache ist, $^1/_6$ Volum des Wasserstoffs. Demnach entsteht 1 Volum H_2S aus 1 Volum Wasserstoff und $^1/_6$ Volum Schwefeldampf (bei 500°), oder wie es gewöhnlich ausgedrückt wird: 2 Volume H_2S bestehen aus 2 Volumen H_2 und $^1/_3$ Volum Schwefeldampf. Molecular geschrieben haben wir:

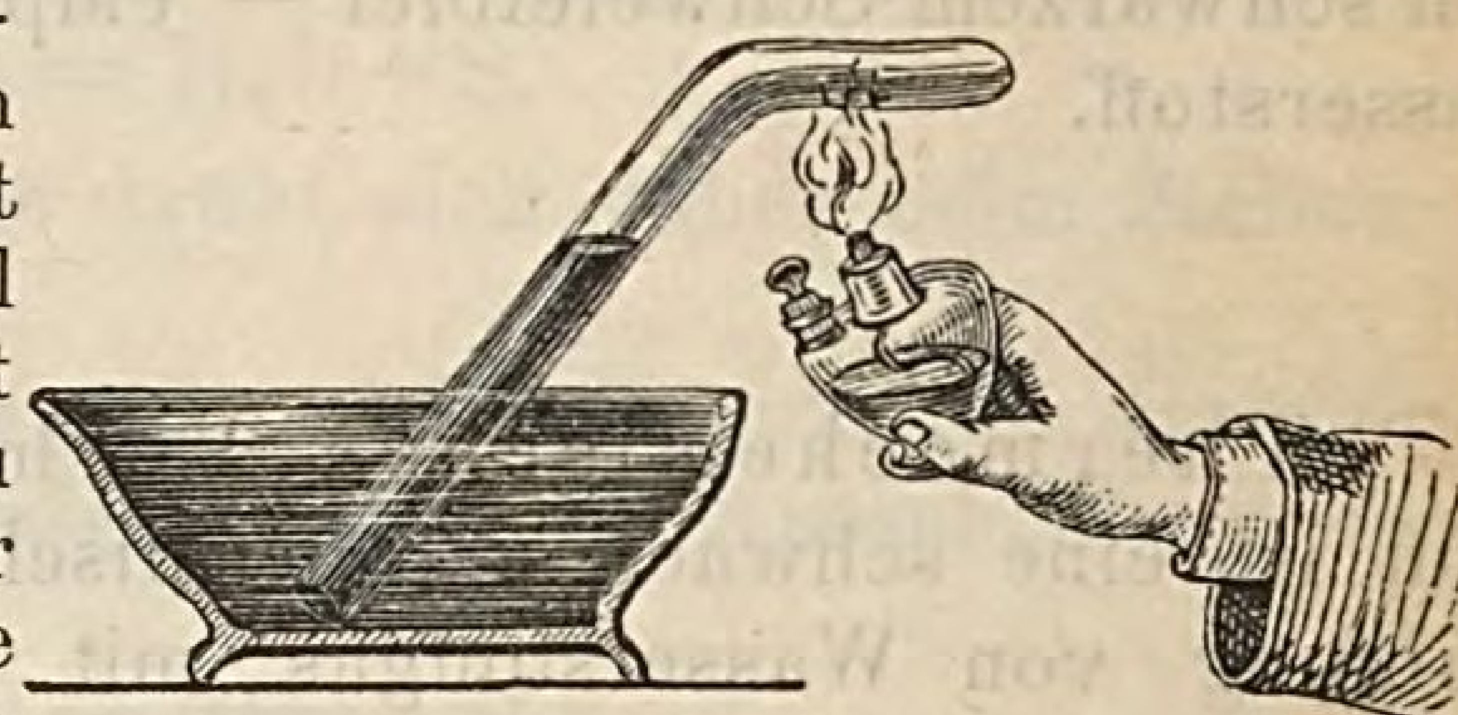


Fig. 60.

$$\text{bei } 500^0\ \text{C.:} \quad \underset{1\ \text{Vol.}}{S_6} + \underset{6\ \text{Vol.}}{6H_2} = \underset{6\ \text{Vol.}}{6H_2S}$$

$$\text{bei } 1000^0\ \text{C. aber:} \quad \underset{1\ \text{Vol.}}{S_2} + \underset{2\ \text{Vol.}}{2H_2} = \underset{2\ \text{Vol.}}{2H_2S}.$$

2. Wasserstoffhypersulfid.

Aehnlich wie bei der Einwirkung von Säuren auf einige Hyperoxyde Wasserstoffhyperoxyd (H_2O_2) erhalten wird (S. 100), so bildet sich aus einigen Metallhypersulfiden Wasserstoffhypersulfid. Zur Darstellung nimmt man am Besten Calciumhypersulfid und giesst die wässerige Lösung desselben in wässerige Salzsäure:

$$CaS_2 + 2HCl = CaCl_2 + H_2S_2.$$

Es scheidet sich eine gelbe, ölige, widrig riechende Flüssigkeit

aus, die in Wasser unlöslich ist. Sie zersetzt sich allmählich bei mittlerer Temperatur, schneller beim Erwärmen, in Schwefelwasserstoff und freien Schwefel:

$$H_2S_2 = H_2S + S.$$

Gewöhnlich nimmt man an, dass das so erhaltene Wasserstoffhypersulfid analog dem Wasserstoffhyperoxyd zusammengesetzt ist und aus Wasserstoffdisulfid (H_2S_2) besteht, welches überschüssigen Schwefel gelöst enthält. Da jedoch das angewandte Calciumhypersulfid ein Gemenge von CaS_2, CaS_3 und CaS_5 darstellt, so ist es wahrscheinlich, dass die erhaltene ölige Flüssigkeit auch aus einem Gemenge von H_2S_2, H_2S_3 und H_2S_5 besteht. Wenigstens muss man schliessen, dass in dem Gemenge der Körper H_2S_3 enthalten ist, da derselbe mit Strychnin eine krystallinische Verbindung eingeht.

Verbindungen des Schwefels mit den Halogenen.

Der Schwefel bildet mit Chlor drei Verbindungen: SCl_2, SCl_4 und S_2Cl_2, von denen nur letztere practische Anwendung findet.

Zweifach-Chlorschwefel SCl_2, oder Schwefeldichlorid, wird erhalten, wenn man S_2Cl_2 in der Kälte mit Chlor sättigt:

$$S_2Cl_2 + Cl_2 = 2SCl_2;$$

das überschüssige Chlor entfernt man durch Durchleiten eines Stromes von Kohlensäuregas.

Es ist eine dunkelrothe Flüssigkeit, vom specifischen Gewicht 1,62. Sie kocht bei 64° C., unter theilweiser Zersetzung in S_2Cl_2 und Cl_2; die Dissociation beginnt schon bei mittlerer Temperatur.

Vierfach-Chlorschwefel SCl_4, oder Schwefeltetrachlorid, existirt nur bei Temperaturen unter 0° C. Es entsteht beim Sättigen von SCl_2 mit Chlor bei — 30° C. und zersetzt sich leicht in SCl_2 und Cl_2; die Dissociation beginnt bei — 20° und ist bei + 6° vollständig. Mit einigen Chloriden (z. B. $SnCl_4$, $AsCl_3$, $SbCl_3$) giebt es krystallinische Verbindungen.

Am beständigsten unter den Chlorverbindungen des Schwefels ist der sogenannte

Halbchlorschwefel oder das **Schwefelchlorür** S_2Cl_2. Man erhält diesen Körper, wenn man trockenes Chlorgas über geschmolzenen Schwefel leitet, der sich in der Retorte D befindet (Fig. 61, S. 114). Das gebildete Schwefelchlorür destillirt über und condensirt sich in der Vorlage E; zur Reinigung wird das Product nochmals destillirt.

Das Schwefelchlorür ist eine rothgelbe Flüssigkeit, von scharfem, die Augen zu Thränen reizendem Geruch; es hat das spezifische Gewicht 1,68 und siedet bei 139°. Seine Dampfdichte beträgt 67 (H = 1), entsprechend der Molecularformel S_2Cl_2 =

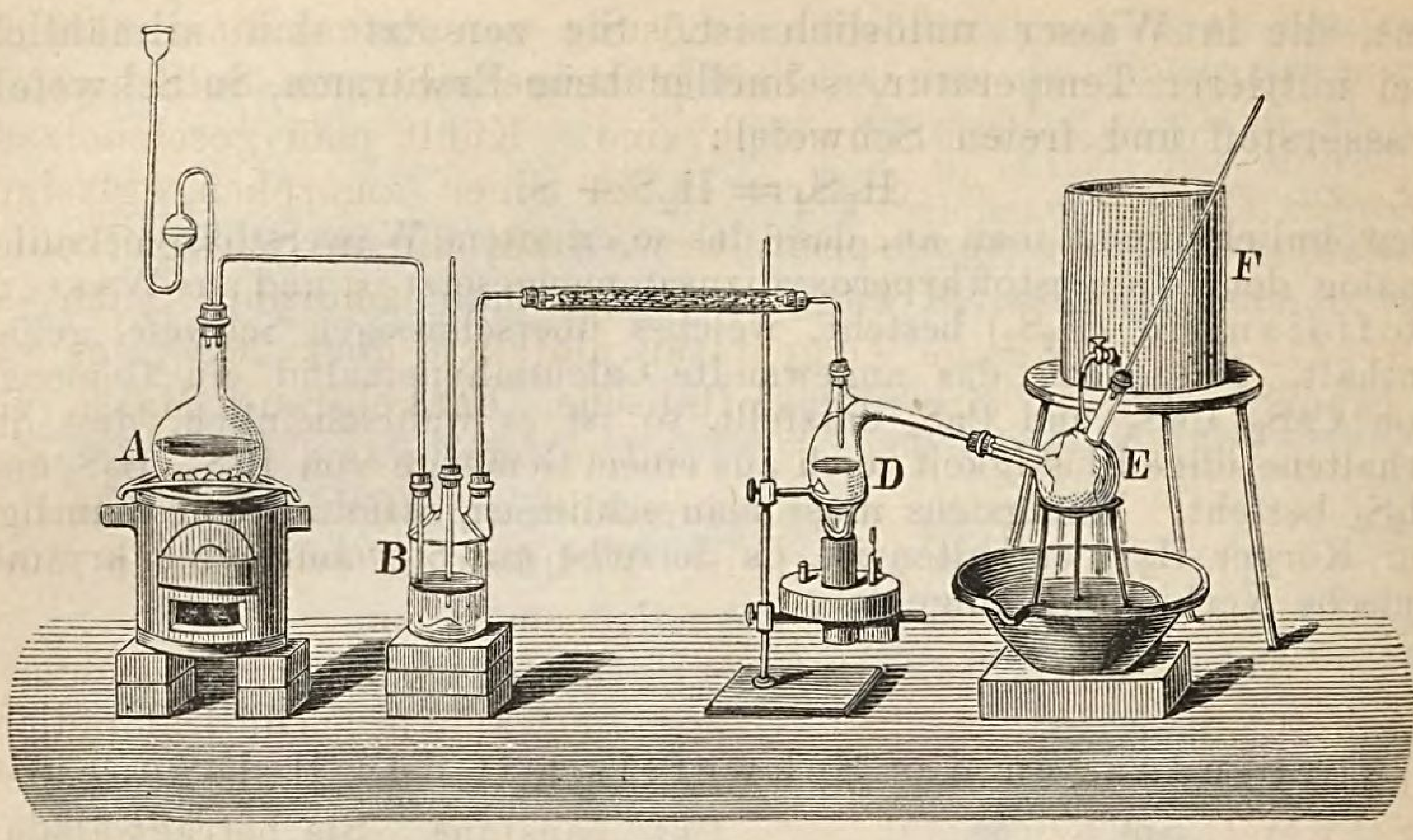


Fig. 61.

134,7. Es raucht stark an der Luft und zersetzt sich mit Wasser in Schwefeldioxyd, Schwefel und Chlorwasserstoff:

$$2S_2Cl_2 + 2H_2O = SO_2 + 3S + 4HCl.$$

Das Schwefelchlorür löst leicht Schwefel auf und dient zum Vulcanisiren des Kautschuks.

Brom bildet mit Schwefel ähnliche Verbindungen, wie das Chlor. S_2Br_2 ist eine bei 190—200° siedende, rothe Flüssigkeit. Jod verbindet sich mit Schwefel bei schwachem Erwärmen zu Schwefeljodür S_2J_2.

3. Selen.

$$Se = 78,9 \quad Se_2 = 157,9 \text{ (bei } 1400^0 \text{ C.).}$$

Das Selen kommt in der Natur nur selten und in geringer Menge vor, hauptsächlich in einigen Schwefelkiesen (in Schweden und in Böhmen). Beim Rösten dieser Kiese, zur Darstellung von Schwefelsäure, setzt sich das Selen im Flugstaub der Kanäle oder im Schlamme der Bleikammern ab (vgl. Schwefelsäure) und wurde darin von Berzelius im Jahre 1817 entdeckt.

Wie der Schwefel existirt das Selen in verschiedenen allotropischen Modificationen. Das amorphe Selen, erhalten durch Reduction von Selendioxyd (SeO_2) mittelst Schwefeldioxyd (SO_2) (siehe Selendioxyd), stellt ein in Schwefelkohlenstoff lösliches, rothbraunes Pulver dar, vom specif. Gew. 4,26. Aus Schwefelkohlenstoff krystallisirt Selen in braunrothen Kryställ-

chen. Aus der braunrothen Lösung von Selenkalium scheiden sich beim Stehen an der Luft blättrige schwarze Selenkrystalle aus, die mit Schwefel isomorph sind. Kühlt man geschmolzenes Selen rasch ab, so erstarrt es zu einer amorphen, glasigen, schwarzen Masse vom specif. Gew. 4,28, die in Schwefelkohlenstoff ebenfalls löslich ist. Erwärmt man amorphes Selen auf 97° C., so steigt seine Temperatur plötzlich über 200°; es verwandelt sich in eine krystallinische, dunkelgraue Masse vom specif. Gewicht 4,8. Dieselbe besitzt Metallglanz, leitet die Electricität und ist in Schwefelkohlenstoff unlöslich. Die nämliche krystallinische unlösliche Modification erhält man durch langsames Abkühlen von geschmolzenem Selen.

Das Selen schmilzt bei 217°, siedet gegen 700°, indem es sich in einen dunkelgelben Dampf verwandelt. Die Dampfdichte nimmt mit steigender Temperatur beständig ab (ähnlich wie beim Schwefel) und wird erst bei 1400° constant. Sie beträgt alsdann 79; das Moleculargewicht ist daher 158, d. h. das Molecül Selen besteht bei 1400° aus 2 Atomen ($2 \times 78{,}9 = 157{,}8$).

Das Selen ist ein vollständiges Analogon des Schwefels. Es verbrennt an der Luft mit röthlich-blauer Flamme, unter Verbreitung eines eigenthümlichen, an Rettig erinnernden Geruchs, zu Selendioxyd SeO_2. In concentrirter Schwefelsäure löst sich Selen mit grüner Farbe, unter Bildung von seleniger Säure.

Selenwasserstoff H_2Se entsteht, wie der Schwefelwasserstoff, aus Seleneisen und Salzsäure, und ist ein farbloses, widrig riechendes Gas von giftiger Wirkung. Die wässerige Lösung trübt sich an der Luft, unter Ausscheidung von freiem Selen.

Mit Chlor bildet das Selen die Verbindungen $SeCl_4$ und Se_2Cl_2, welche den Schwefelverbindungen ganz analog sind; $SeCl_4$ ist fest und sublimirt ohne Zersetzung.

4. Tellur.

Te = 125*).

Das Tellur kommt nur selten vor, entweder gediegen oder in Verbindung mit Metallen — mit Gold und Silber im Schrift-

*) Das Atomgewicht des Tellurs wurde früher = 128, dann = 126,8 angenommen. Aus dem später darzulegenden periodischen System folgte jedoch mit grösster Wahrscheinlichkeit, dass es kleiner sein müsse als das des Jodes (126,5), — wie das auch die neueste experimentelle Bestimmung ergeben hat.

erz, mit Silber und Blei im Tellurblei — hauptsächlich in Siebenbürgen und im Altaigebirge.

Durch schweflige Säure aus der Lösung von telluriger Säure gefällt (siehe diese), bildet es ein schwarzes Pulver, vom specif. Gewicht 5,928. Geschmolzen ist es silberweiss, vollkommen metallglänzend und leitet die Electricität und Wärme. Es krystallisirt in Rhomboëdern, vom specif. Gewicht 6,25. Schmilzt bei 500⁰ und verdampft im Wasserstoffstrome. An der Luft erhitzt, verbrennt es mit blaugrüner Flamme zu Tellurdioxyd (TeO_2).

Die Dampfdichte des Tellurs ist bei 1380⁰ C. zu ungefähr 126 gefunden worden, entsprechend der Molecularformel Te_2.

Der **Tellurwasserstoff** H_2Te, durch Einwirkung von Salzsäure auf Tellurzink erhalten, ist ein farbloses, sehr giftiges Gas, von widrigem Geruch. Mit Chlor bildet das Tellur die Verbindungen $TeCl_2$ und $TeCl_4$; mit Brom $TeBr_2$ und $TeBr_4$.

Zusammenstellung der Elemente der Sauerstoffgruppe.

Die Elemente Sauerstoff, Schwefel, Selen und Tellur bilden eine natürliche Gruppe chemisch ähnlicher Körper. Namentlich ist die Aehnlichkeit der drei letzten Elemente eine sehr grosse, während der Sauerstoff, der das niedrigste Atomgewicht besitzt, etwas entfernter steht. Ein ähnliches Verhalten zeigt unter den Halogenen das Fluor, welches ebenfalls von seinen Analogen, dem Chlor, Brom und Jod, etwas abweicht. Wie letztere, zeigen auch die Elemente der Sauerstoffgruppe eine ihren Atomgewichten entsprechende Gradation in ihren Eigenschaften:

	O	S	Se	Te
Atomgew.	15,96	31,98	78,9	125.

Mit dem Steigen des Atomgewichts findet gleichsam eine Condensation der Substanz statt; die Flüchtigkeit vermindert sich, während die specifischen Gewichte, die Schmelz- und Siedetemperaturen anwachsen, wie aus folgender Tabelle ersichtlich:

	Sauerstoff.	Schwefel.	Selen.	Tellur.
Specif. Gew.	—	1,95 u. 2,07	4,2 u. 4,8	6,2
Schmelzpunkt	—	111⁰,5	217⁰	500⁰
Siedepunkt	—	440⁰	700⁰	Weissgluth
Gasdichte	15,96	32	79	125

Der Sauerstoff ist ein schwer verdichtbares Gas, während die anderen Elemente bei gewöhnlicher Temperatur fest sind. Man muss hierbei aber in Betracht ziehen, dass die Elemente Schwefel, Selen und Tellur im freien Zustande wahrscheinlich aus grösseren Atomcomplexen bestehen (vgl. Seite 107).

Ferner geht mit steigendem Atomgewicht der metalloïde Charakter in einen mehr metallischen über. Das Tellur zeigt alle physikalischen Eigenschaften eines Metalles; auch das Selen besitzt in der krystallinischen Modification metallische Eigenschaften. Im chemischen Verhalten jedoch erleidet der metalloide Charakter kaum eine Abänderung. Alle vier Elemente verbinden sich direct bei höherer Temperatur mit 2 Atomen Wasserstoff zu flüchtigen, gasförmigen Verbindungen, die säureartiger Natur sind; nur die Verbindung des Sauerstoffs, das Wasser, ist bei mittlerer Temperatur flüssig und zeigt neutrale Reaction. In der Glühhitze werden die Wasserstoffverbindungen in ihre Bestandtheile zerlegt. Die Affinität des Sauerstoffs zum Wasserstoff ist am grössten, daher werden H_2S, H_2Se und H_2Te in wässriger Lösung durch den Sauerstoff der Luft zersetzt.

Thermochemisches Verhalten. Eine nähere Erläuterung über das chemische Verhalten dieser Verbindungen ergiebt sich aus ihren thermochemischen Beziehungen. Die Bildungswärme der Wasserstoffverbindungen der Elemente der Sauerstoffgruppe entspricht den Symbolen (vgl. S. 91 u. 111):

$$(H_2, O\text{-Dampf}) = 57,2 \quad (H_2, S) = 4,5 \quad (H_2, Se) = -5,4.$$

Wir sehen hier eine ähnliche Gradation, wie bei den Wasserstoffverbindungen der Halogene (s. S. 59), welche im Allgemeinen dem zunehmenden metallischen Charakter dieser Elemente entspricht. Während das Wasser eine stark exothermische Verbindung ist, werden die Wasserstoffverbindungen des Selen's (und Tellur's) unter Wärmeaufnahme gebildet und sind wenig beständig. Dem entsprechend werden aus H_2S, H_2Se u. H_2Te in wässeriger Lösung durch Sauerstoff oder Luft unter Bildung von Wasser die Elemente abgeschieden (s. S. 115), während bei höherer Temperatur und überschüssigem Sauerstoff zugleich die Dioxyde (SO_2, SeO_2) gebildet werden. Noch leichter als durch Sauerstoff werden diese Verbindungen durch die Halogene (Chlor, Brom) unter Bildung der Halogenwasserstoffe zerlegt (vgl. S. 62). Besonders anschaulich leitet sich aus den thermochemischen Beziehungen das Verhalten des Schwefelwasserstoffs gegen die Metalle und ihre

Verbindungen ab (vgl. das Verhalten des Wassers gegen Metalle, S. 92), — wie das im Späteren bei den einzelnen Gruppen der Metalle näher auseinandergesetzt wird.

Die Bildungswärme der Verbindungen kann, ähnlich wie bei den Halogenwasserstoffen (s. S. 59), als ein Mass der chemischen Energie der sie componirenden Elemente zu einander betrachtet werden; indessen ist dieses Mass nur ein sehr relatives. Die Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff zu Wasser erfolgt nach der Moleculargleichung

$$2H_2 + O_2 = 2H_2O.$$

Es müssen hierbei zunächst die Wasserstoff- und Sauerstoffmolecüle in ihre Atome gespalten werden, wozu eine gewisse Wärmemenge verbraucht wird, — so dass die wahre Bindungswärme 2H mit O grösser sein muss als die beobachtete von 57,2 Calorien. Letztere bedeutet nur, dass die Affinität von Wasserstoff zu Sauerstoff (2H, O) grösser ist als die Affinität der Wasserstoff- und Sauerstoffatome in ihren Molecülen:

$$2(H_2,O) = 2(H,H) + (O,O) + 2\times 57,2 \text{ Cal.}$$

Bei der Bildung des Schwefelwasserstoffs aus seinen Elementen muss zunächst der feste Schwefel vergast werden, wozu die latente Verdampfungswärme des Schwefels verbraucht wird. Ferner müssen die sechsatomigen Schwefelmolecüle (s. S. 107) in die einzelnen Atome gespalten werden, wozu eine Wärmemenge nöthig ist, welche sicher grösser ist als die Zersetzungswärme der zweiatomigen Sauerstoffmolecüle. Die Bindungswärme von 2H mit S muss daher weit grösser sein als die beobachtete Bildungswärme des Schwefelwasserstoffs von 4,5 Calorien. In analoger Weise ist die Wärmeabsorption bei der Bildung des Selenwasserstoffs aus der grösseren Verdampfungs- und Zersetzungswärme der Selenmolecüle zu erklären.

Dass in der That bei der Spaltung der Molecüle Wärme absorbirt wird, ergiebt sich unter anderem daraus, dass bei den Verbrennungsvorgängen in Stickstoffoxydgas (NO) mehr Wärme entwickelt wird, als in Sauerstoffgas (O_2); der Energieinhalt von NO ist grösser als der von O_2. Alle aus den thermischen Daten abgeleiteten Affinitätsmasse sind nur relative; erst in letzter Zeit scheint es ermöglicht zu sein, die Dissociationswärme der Wasserstoffmolecüle (H, H = 128000) und die des Kohlenstoffs (s. Kohlenoxyd) zu ermitteln.

Gruppe des Stickstoffs.

Zu dieser Gruppe gehören die Elemente: Stickstoff, Phosphor, Arsen, Antimon und Wismuth; letzteres besitzt schon einen entschieden metallischen Charakter. Mit 3 Atomen Wasserstoff bilden diese Elemente, mit Ausnahme des Wismuths, gasförmige Verbindungen.

1. Stickstoff.

$N = 14{,}01. \quad N_2 = 28{,}02.$

Der Stickstoff (Nitrogenium) findet sich im freien Zustande in der Luft, welche aus einem Gemenge von ungefähr $^4/_5$ Volumen Stickstoff und $^1/_5$ Volum Sauerstoff besteht. Im gebundenen Zustande ist er hauptsächlich in den Ammoniak- und Salpetersäureverbindungen, wie auch in vielen organischen Substanzen des Thier- und Pflanzenreichs enthalten.

Um den Stickstoff aus der atmosphärischen Luft abzuscheiden, muss man letzterer ihren zweiten Bestandtheil, den Sauerstoff, entziehen. Man erreicht das durch Einwirkung solcher Körper, welche Sauerstoff aufzunehmen vermögen, ohne auf den Stickstoff selbst einzuwirken. Am einfachsten geschieht es durch Verbrennen von Phosphor. In einem auf Wasser schwimmenden Porzellanschälchen entzündet man einige Stücke Phosphor und stürzt eine Glasglocke darüber (Fig. 62). Nach einiger Zeit, nachdem er allen Sauerstoff der Luft entzogen, hört der Phosphor zu brennen auf; das gebildete Phosphorpentoxyd löst sich im Wasser, und das rückständige Gas besteht aus fast reinem Stickstoff, dessen Volum gegen $^4/_5$ der angewandten Luft beträgt. Ein anderes Verfahren besteht darin, dass man Luft durch eine glühende, mit Kupferspähnen gefüllte Röhre leitet; das Kupfer verbindet sich dann mit dem Sauerstoff und es entweicht reines Stickstoffgas. Auch bei gewöhnlicher Temperatur lässt sich die Absorption des Sauerstoffs aus der Luft durch Einwirkung von Phosphor, Schwefelleber, Pyrogallussäure und anderer Körper erreichen.

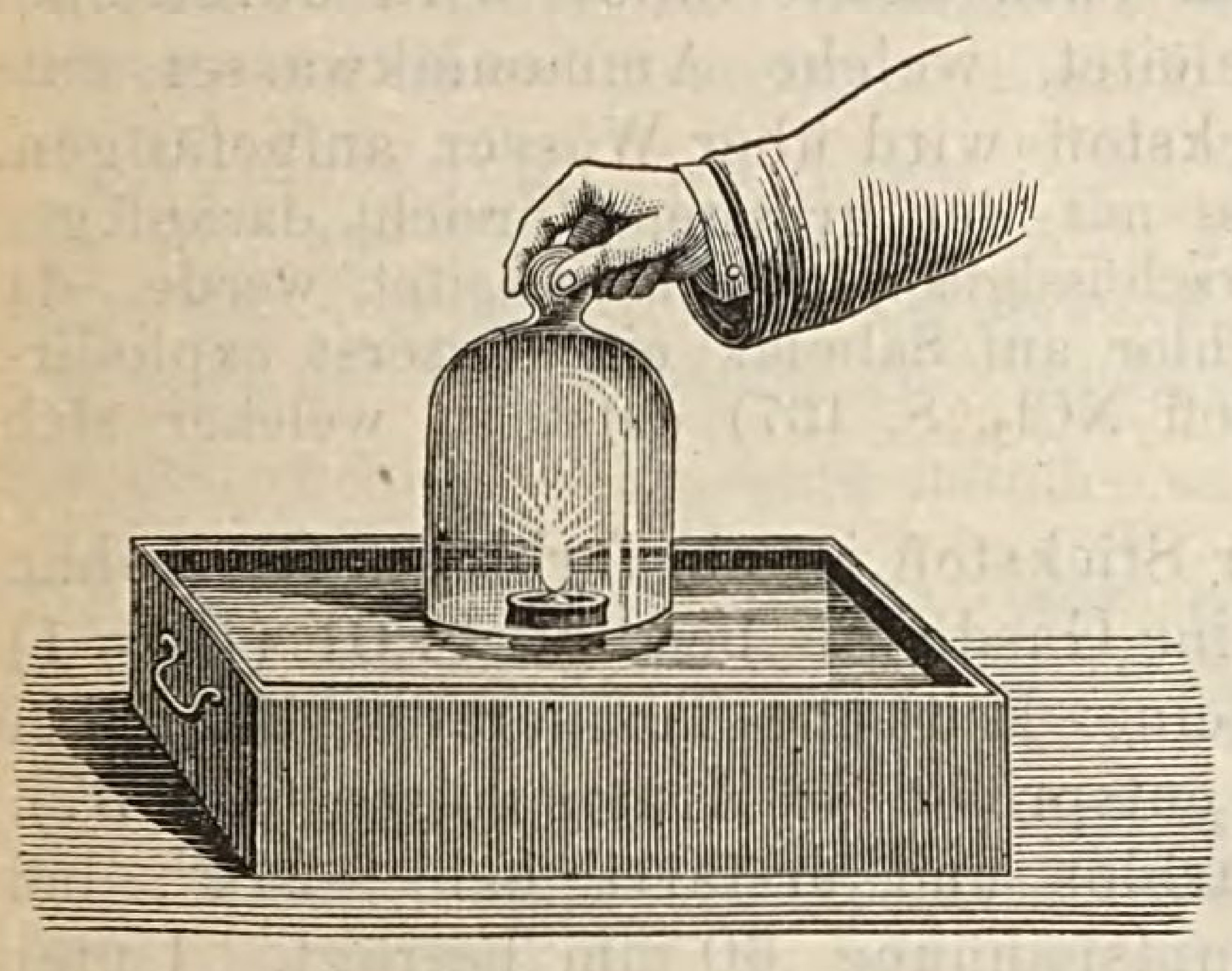


Fig. 62.

Ein sehr bequemes Verfahren zur directen Darstellung von Stickstoff ist folgendes. Man erhitzt Ammoniumnitrit (salpetrigsaures Ammoniak) in einer kleinen gläsernen Retorte; hierbei zersetzt sich dies Salz direct in Wasser und Stickstoff:

$$\underset{\text{Ammoniumnitrit.}}{NO_2 . NH_4} = 2H_2O + N_2.$$

An Stelle des Ammoniumnitrits nimmt man bequemer ein Gemenge von Kaliumnitrit (NO_2K) und Salmiak (NH_4Cl); durch doppelte Umsetzung geben diese beiden Salze beim Erwärmen Chlorkalium und Ammoniumnitrit ($NO_2K + NH_4Cl = NO_2.NH_4 + KCl$), welches sich weiter in der angegebenen Weise zersetzt. Da das Kaliumnitrit gewöhnlich freies Alkali enthält, so fügt man, um letzteres zu binden, etwas Kaliumbichromat hinzu. Zweckmässig nimmt man eine Lösung von 1 Th. Kaliumnitrit, 1 Th. Salmiak und 1 Th. Kaliumbichromat in 3 Th. Wasser und kocht; um den entwickelten Stickstoff von jeder Spur Sauerstoff zu befreien, leitet man das Gas über glühendes Kupfer.

Auch durch Einwirkung von Chlor auf wässerige Ammoniaklösung lässt sich Stickstoff darstellen. Das Chlor verbindet sich mit dem Wasserstoff des Ammoniaks zu Salzsäure, welche mit dem überschüssigen Ammoniak Salmiak bildet; der mit dem Wasserstoff verbunden gewesene Stickstoff wird in Freiheit gesetzt. Die Reaction wird durch folgende Gleichungen ausgedrückt:

$$2NH_3 + 3Cl_2 = N_2 + 6HCl$$

$$\text{und } 6HCl + 6NH_3 = \underset{\text{Salmiak.}}{6NH_4Cl}$$

Man führt die Operation in dem Figur 36, S. 40 abgebildeten Apparate aus. Das im Kolben entwickelte Chlor wird durch eine Woulff'sche Waschflasche geleitet, welche Ammoniakwasser enthält; der ausgeschiedene Stickstoff wird über Wasser aufgefangen.

Bei dieser Operation muss mit der grössten Vorsicht darauf geachtet werden, dass kein überschüssiges Chlor eingeleitet werde, da sonst durch Einwirkung von Chlor auf Salmiak ein äusserst explodirbarer Körper (der Chlorstickstoff NCl_3, S. 137) entsteht, welcher sich in Oeltröpfchen ausscheidet.

Eigenschaften. Der Stickstoff ist ein farbloses Gas, ohne Geruch und Geschmack. Seine Gasdichte beträgt 14,01 ($H = 1$) oder 0,9701 (Luft = 1). Seine kritische Temperatur liegt bei -146^0, der kritische Druck entspricht 33 Atmosphären (s. S. 37). Der flüssige Stickstoff ist farblos und erstarrt bei -214^0, bei welcher Temperatur die Dampfspannung 60 mm beträgt. Unter 4 mm Druck siedet der Stickstoff bei -225^0 (s. Seite 38).

Seinem chemischen Verhalten nach ist der Stickstoff sehr indifferent; er verbindet sich direct nur mit einigen wenigen Elementen und geht überhaupt nur schwierig in chemische Reactionen ein. Er unterhält weder das Brennen noch das Athmen; eine brennende Kerze verlischt im Stickstoff, Thiere ersticken darin. Es beruht das aber nicht auf einer activen Wirkung des Stickstoffs, sondern nur auf der Abwesenheit von Sauerstoff, der zum Brennen und Athmen unentbehrlichen Substanz. Seine Anwesenheit in der Luft mässigt die stark oxydirende Eigenschaft des reinen Sauerstoffs.

Die atmosphärische Luft.

Die Luft, oder die den Erdball umgebende Gashülle, besteht hauptsächlich aus einem Gemenge von Stickstoff und Sauerstoff; ausserdem enthält sie stets in geringer, wechselnder Menge Wasserdämpfe und Kohlensäuregas, und, als zufällige Bestandtheile, Spuren anderer Substanzen. Der Druck, welchen die Luft ausübt, wird durch die Quecksilbersäule gemessen, der sie das Gleichgewicht hält; die Höhe dieser Barometersäule beträgt auf dem Meeresspiegel bei 0^0 C. durchschnittlich 760 Millimeter. Da 1 Cubikcentimeter Quecksilber 13,596 Gramm wiegt, 76 Cubikcentimeter also 1033,7 Gramm, so bezeichnet letztere Zahl den Druck, welchen die Luftsäule auf 1 Quadratcentimeter der Erdoberfläche ausübt.

1 Cubikcentimeter Luft wiegt (bei 0^0 C. und 760 Mm. Druck) 0,00129318 Gramm, 1000 Cubikcentimeter also, oder ein Liter, 1,2931 Gramm. Da 1 Liter Wasser 1000 Gramm wiegt, so ist die Luft mithin 773mal leichter als das Wasser. Die Luft ist 14,43 mal schwerer als das Wasserstoffgas. Die specifischen Gewichte der Gase und Dämpfe wurden früher auf Luft $= 1$ bezogen; auf $H = 1$ bezogen sind sie daher 14,43 mal grösser.

Anmerkung. Aus diesen Daten lässt sich leicht, mit Zuhilfenahme der aus den Moleculargewichten abzuleitenden specifischen Gewichte, das absolute Gewicht bestimmter Volume aller Gase berechnen — eine in der Praxis häufig zu lösende Aufgabe. 1 Liter Luft wiegt 1,293 Gr., 1 Liter Wasserstoff $0{,}08958 = \frac{1{,}293}{14{,}43}$ Gr. Um das Gewicht von 1 Liter irgend eines andern Gases oder Dampfes zu finden, muss man daher sein auf Luft $= 1$ bezogenes specifisches Gewicht mit 1,293, oder das auf Wasserstoff $= 1$ bezogene mit 0,08958 multipliciren.

Geschichtliches. Gleich dem Wasser und Feuer wurde die Luft in früheren Zeiten für einen einfachen Körper, ein Element, gehalten. Im Anfang des 17. Jahrhunderts wurde es bekannt, dass beim Verbrennen und Athmen im geschlossenen Raume ein Theil der Luft verschwindet, und dass der übrig gebliebene Theil nicht mehr zur Unterhaltung des Verbrennungs- und Athmungsprocesses geeignet ist; letzteren Theil der Luft nannte man verdorbene Luft, ersteren — — Feuerluft. In der zweiten Hälfte des 18. Jahrhunderts fanden Scheele in Schweden und Priestley in England, dass, wenn man zu der sogenannten verdorbenen Luft (Stickstoff) eine gewisse Menge von dem Gase hinzufügt, welches durch Erhitzen von Quecksilberoxyd gewonnen wird (Sauerstoff), man ein Gemenge erhält, das alle Eigenschaften der atmosphärischen Luft besitzt. Obgleich somit beide Bestandtheile der Luft getrennt erhalten waren, und durch deren Mengung wieder Luft regenerirt war, so herrschten damals in Betreff der Natur der beiden Bestandtheile, wie auch des Wesens des Verbrennungs- und

Oxydationsprocesses durchaus falche Ansichten. Man glaubte nämlich, dass Verbrennung und Oxydation Zersetzungsvorgänge wären; dass die brennbaren und oxydirbaren Körper eine besondere Substanz, Phlogiston genannt, in sich schlössen, welche beim Verbrennen und bei der Oxydation als Feuer und Wärme entweiche (Phlogistontheorie von Stahl 1723). Diese irrthümlichen Ansichten wurden von Lavoisier (im Jahre 1774) durch folgenden, die Zusammensetzung der Luft betreffenden, berühmten Versuch aufgeklärt und berichtigt. Lavoisier füllte einen Glasballon mit langem, zweimal umgebogenem Hals (Fig. 63) mit einer gewogenen Menge Quecksilber. Das offene Ende *o* des Halses tauchte in eine Quecksilberwanne RS und war durch eine Glasglocke völlig abgeschlossen. Hierauf wurde der Ballon A bei einer dem Siedepunkt des Quecksilbers nahen Temperatur mehrere Tage erhalten. Hierbei absorbirt, wie wir wissen, das Quecksilber den Sauerstoff der Luft, welche im Ballon A und der Glasglocke P enthalten, unter Bildung von Quecksilberoxyd. Nachdem nach mehrtägigem Erhitzen keine Volumabnahme der Luft mehr zu bemerken, aller Sauerstoff also absorbirt war, wurde der Versuch unterbrochen, und das rückständige Gasvolum in A und P gemessen. Bei der Vergleichung des Volumens des rückständigen Gases mit dem der Luft, welche vor dem Versuche in A und P eingeschlossen war, ergab es sich, dass $^1/_5$ des Luftvolumens verschwunden war und sich mit dem Quecksilber zu rothem Quecksilberoxyd vereinigt hatte. Indem nun Lavoisier das gebildete Quecksilberoxyd stark glühte, erhielt er ein ebenso grosses Volum Sauerstoff, wie das, welches der Luft bei dem Versuche entzogen war. Durch Mengen dieses Sauerstoffs mit dem rückständigen Volum Stickstoff wurde ferner das ursprüngliche Volum Luft wieder erhalten. Es war somit bewiesen, dass die Luft aus $^4/_5$ Volum Stickstoffgas und $^1/_5$ Volum Sauerstoffgas besteht. Die elementare Natur des Stickstoffs wurde von Lavoisier erst im Jahre 1787 festgestellt. Er nannte denselben *Azote* (von ζωή, Leben, mit α privativum), wovon das deutsche Wort Stickstoff eine Uebertragung ist. Von dem Namen Azote ist das in Frankreich und England für den Stickstoff gebräuchliche chemische Symbol Az entnommen. Den Namen *Nitrogenium* (wovon das Zeichen N) erhielt der Stickstoff, weil er einen Bestandtheil des Salpeters (Nitrum) ausmacht.

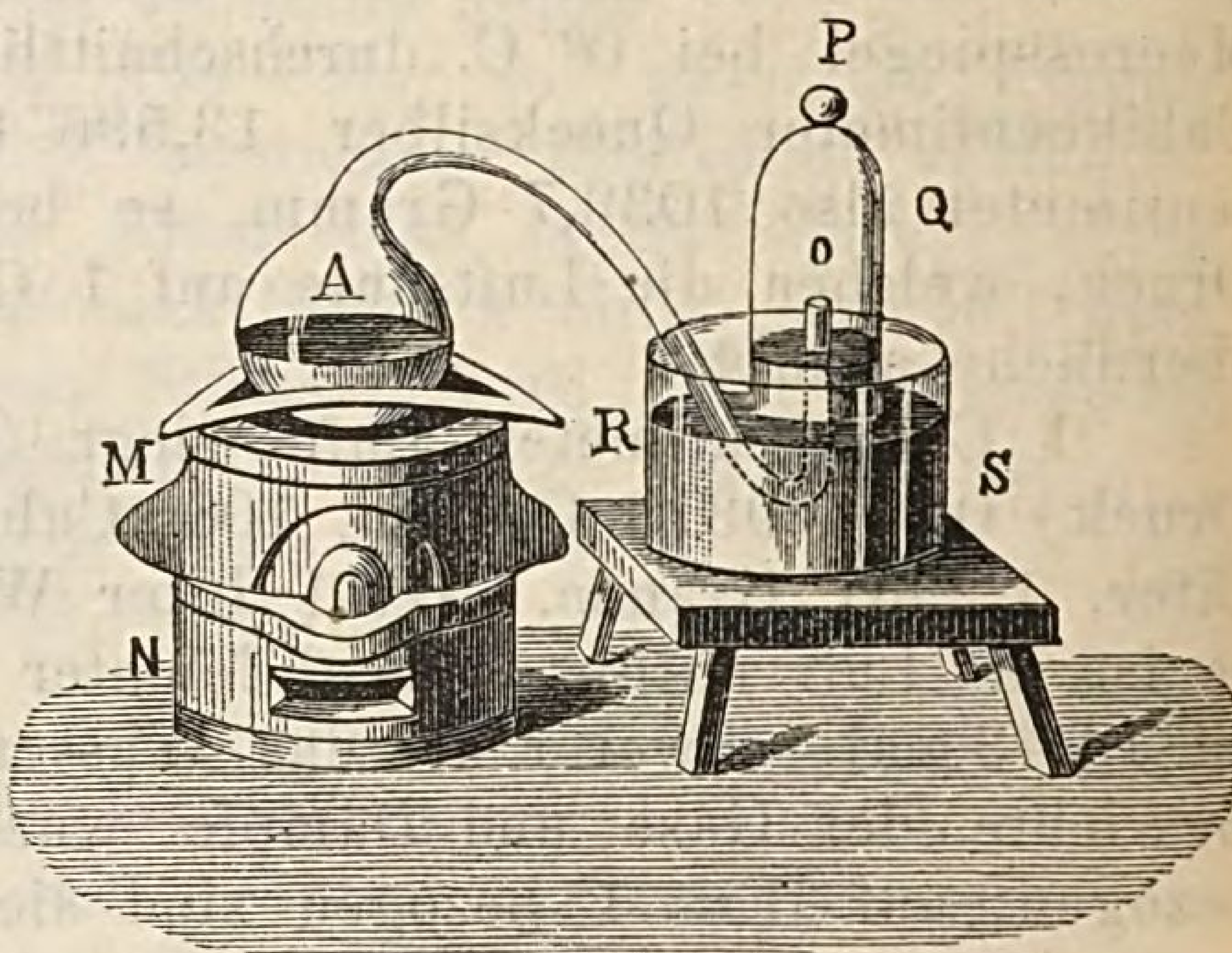


Fig. 63.

Der oben beschriebene Versuch diente Lavoisier noch zu einer weiteren wichtigen Ableitung. Indem er das Gewicht des angewandten Quecksilbers und das des erhaltenen Quecksilberoxydes bestimmte, fand

er, dass die Gewichtszunahme genau gleich war dem Gewichte des der Luft entzogenen Sauerstoffs, und dass beim Glühen des Quecksilberoxydes wieder dasselbe Gewicht Sauerstoff ausgeschieden wurde. Es war hiermit bewiesen, dass die Oxydation ein Vereinigungsprocess zweier Körper ist (nicht ein Zersetzungsvorgang), und dass das Gewicht eines zusammengesetzten Körpers gleich ist der Summe der Gewichte seiner Bestandtheile — das Princip der Erhaltung der Substanz.

Quantitative Zusammensetzung der Luft. Die Zusammensetzung der Luft wird durch die in ihr enthaltene Sauerstoff- und Stickstoffmenge ausgedrückt, da ihre übrigen Beimengungen mehr oder weniger zufällige und wechselnde sind.

Die genaue Gewichts-Zusammensetzung der Luft wurde von Boussingault und Dumas durch folgenden Versuch festgestellt. Ein grosser, ungefähr 20 Liter fassender Ballon V (Fig. 64) ist mit einem Porzellanrohr *a b* verbunden, das mit metallischem Kupfer gefüllt wird. Ballon und Röhre, durch Hähne verschliessbar, werden vorher evacuirt und getrennt gewogen. Die gebogenen Röhren A, B, C enthalten Kalihydrat und Schwefelsäure und dienen zur Befreiung der zu analysirenden Luft von Wasserdämpfen, Kohlensäuregas und andern Beimengungen. Man

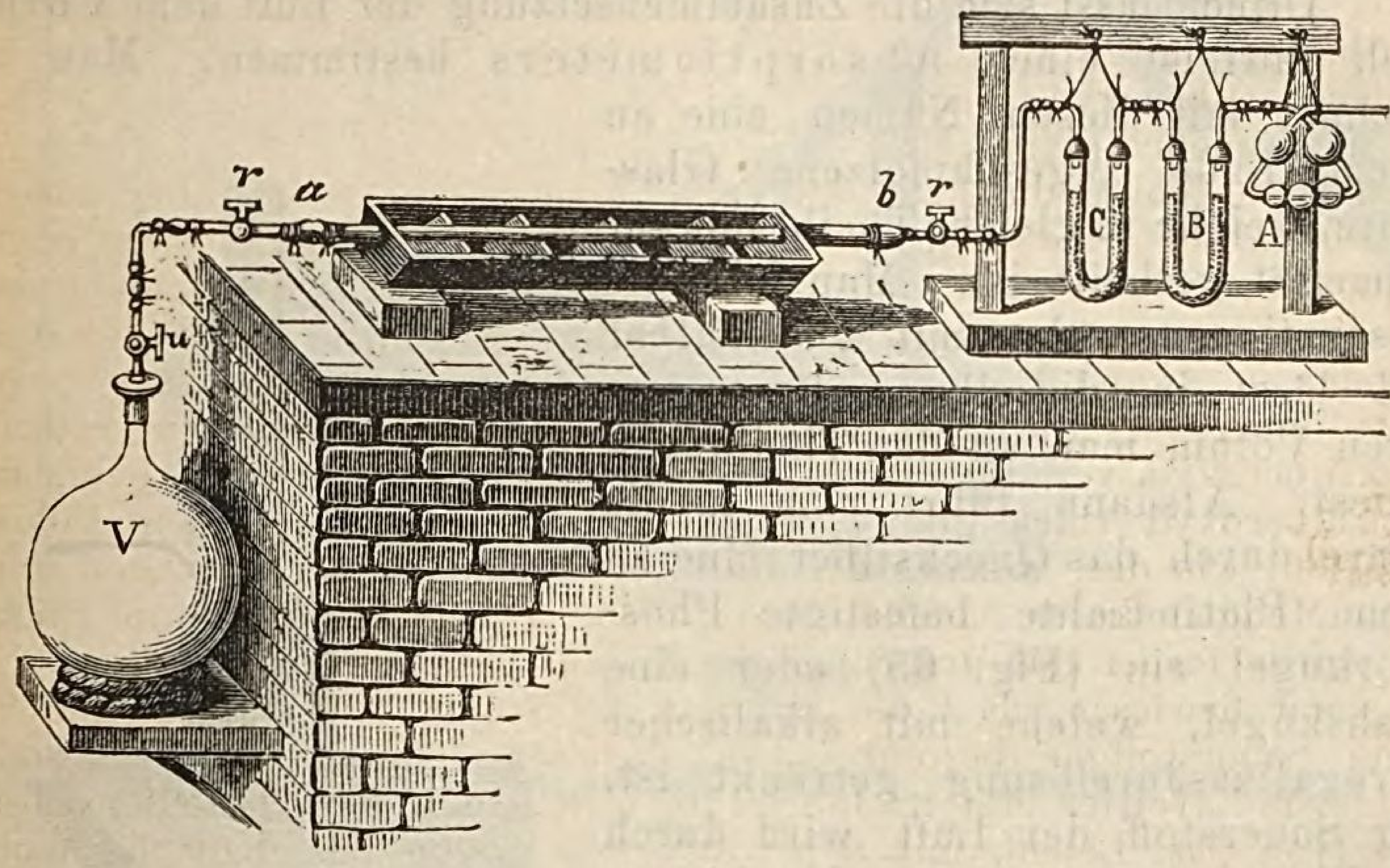


Fig. 64.

erhitzt sodann das mit Kupfer angefüllte Porzellanrohr zur Rothgluth und lässt durch vorsichtiges Oeffnen der Hähne *u*, *r* und *r'* einen langsamen Luftstrom in den luftleeren Ballon V eintreten. In den gebogenen Röhren wird die Luft von ihren Beimengungen befreit, in der Röhre *a b* giebt sie allen Sauerstoff an das glühende Kupfer ab, welches sich damit zu Kupferoxyd

verbindet, so dass in den Ballon V nur reiner Stickstoff eintritt. Man schliesst dann die Hähne und wägt wieder Ballon und Porzellanrohr. Die Gewichtszunahme des Rohres *a b* ergiebt die in der Luft enthaltene Sauerstoffmenge, die Gewichtszunahme des Ballons V — die Stickstoffmenge. Auf diese Weise fanden Dumas und Boussingault, dass in 100 Gewichtstheilen Luft enthalten sind:

23,01	Gew.-Th.	Sauerstoff
76,99	„	Stickstoff
100,00	Gew.-Th.	Luft.

Da wir das specifische Gewicht des Stickstoffs (14,01) und das des Sauerstoffs (15,96) kennen, so lässt sich aus der Gewichtszusammensetzung leicht die Volumzusammensetzung der Luft berechnen. Man findet so

20,78	Volum	Sauerstoff
79,22	„	Stickstoff
100,00	„	Luft.

Ferner berechnet sich aus diesen Zahlen das specif. Gewicht der Luft zu 14,415 (H = 1, O = 15,96).

Direct lässt sich die Zusammensetzung der Luft dem Volum nach mittelst eines Absorptiometers bestimmen. Man bezeichnet mit diesem Namen eine an einem Ende zugeschmolzene Glasröhre, welche in gleiche Theile innerer Capacität getheilt ist. Man füllt die Absorptiometerröhre mit Quecksilber und lässt in dieselbe Luft treten, deren Volum man an den Theilungen abliest. Alsdann führt man in die Röhre durch das Quecksilber eine an einem Platindrahte befestigte Phosphorkugel ein (Fig. 65) oder eine Coakskugel, welche mit alkalischer Pyrogallussäurelösung getränkt ist. Der Sauerstoff der Luft wird durch den Phosphor absorbirt, und es hinterbleibt nur Stickstoff, dessen Volum an den Theilungen abgelesen wird.

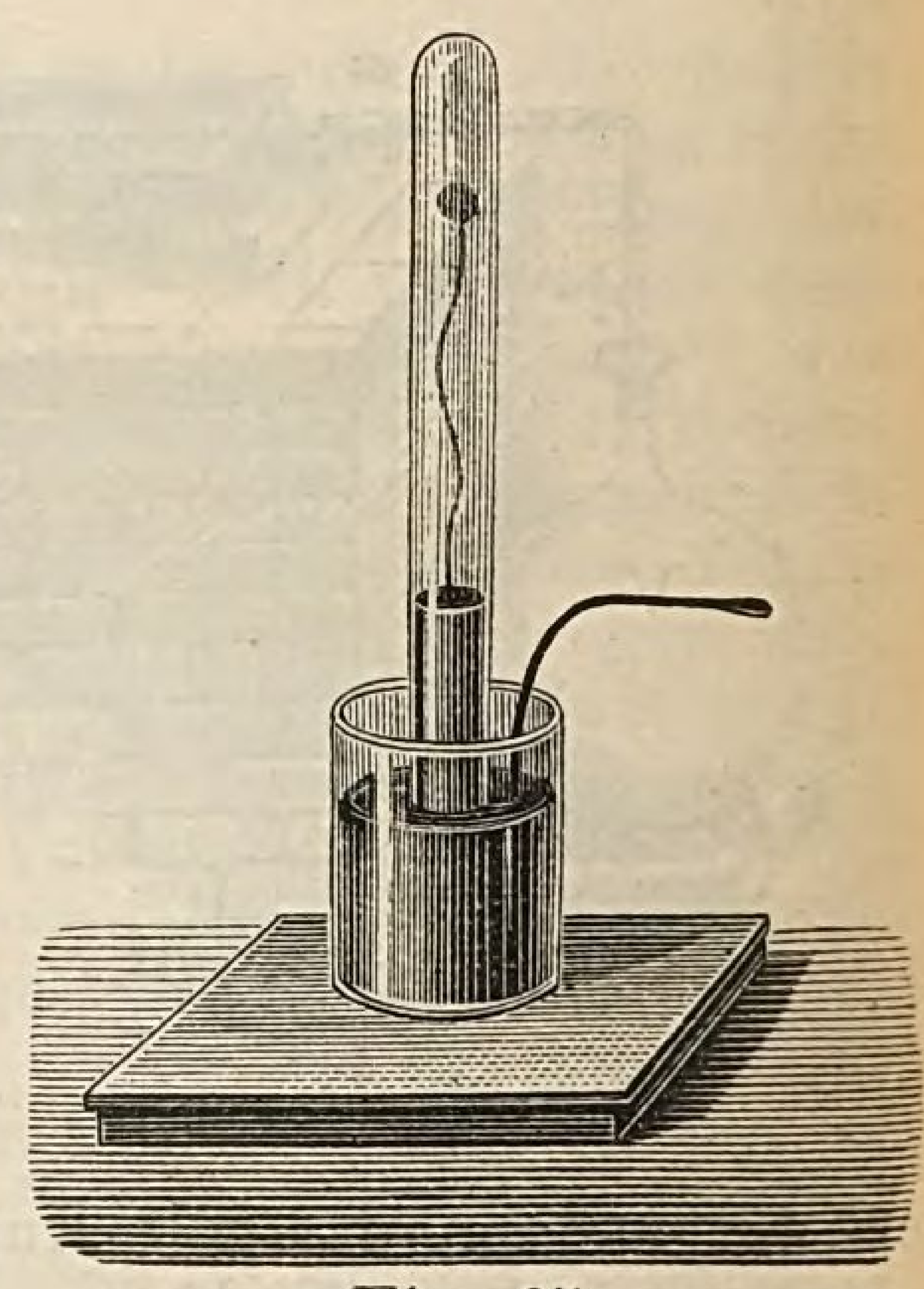
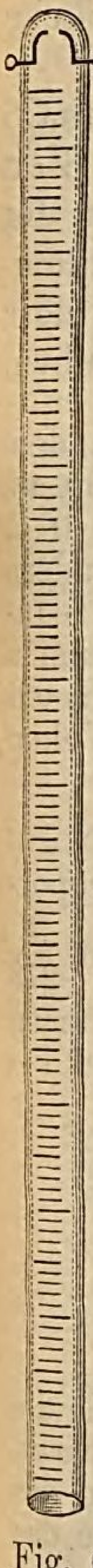


Fig. 65.

Eine grössere Genauigkeit gestattet das eudiometrische Verfahren, welches auf der Verbrennung des Sauerstoffs mit Wasserstoff in einem Eudiometer beruht. Letzteres ist ein Absorptiometer, in dessen oberem Ende zwei Platindrähte einge-



schmolzen sind (Fig. 66). Man führt in das Eudiometer Luft und Wasserstoff ein, und lässt dann vermittelst der Platindrähte einen electrischen Funken durch das Gasgemenge durchschlagen (Fig. 67). Hierbei vereinigt sich aller in der Luft enthaltene Sauerstoff mit einem Theile des Wasserstoffs zu Wasser. Beim Abkühlen verdichtet sich der Wasserdampf und es findet eine Volumcontraction statt, aus welcher sich leicht der Sauerstoffgehalt der Luft ableiten lässt. Nehmen wir an, wir hätten 100 Vol. Luft und 50 Vol. Wasserstoff angewandt, und das Volum des zurückbleibenden Gases, unter Berücksichtigung aller Correctionen (s. S. 126), gleich 87,15 gefunden. Es sind dann von den angewandten 150 Volumen des Gasgemenges 62,85 Volume unter Wasserbildung verschwunden. Da nun Wasser durch Vereinigung von 1 Vol. Sauerstoff zu 2 Vol. Wasserstoff entsteht, so sind in den zur Analyse angewandten 100 Vol. Luft

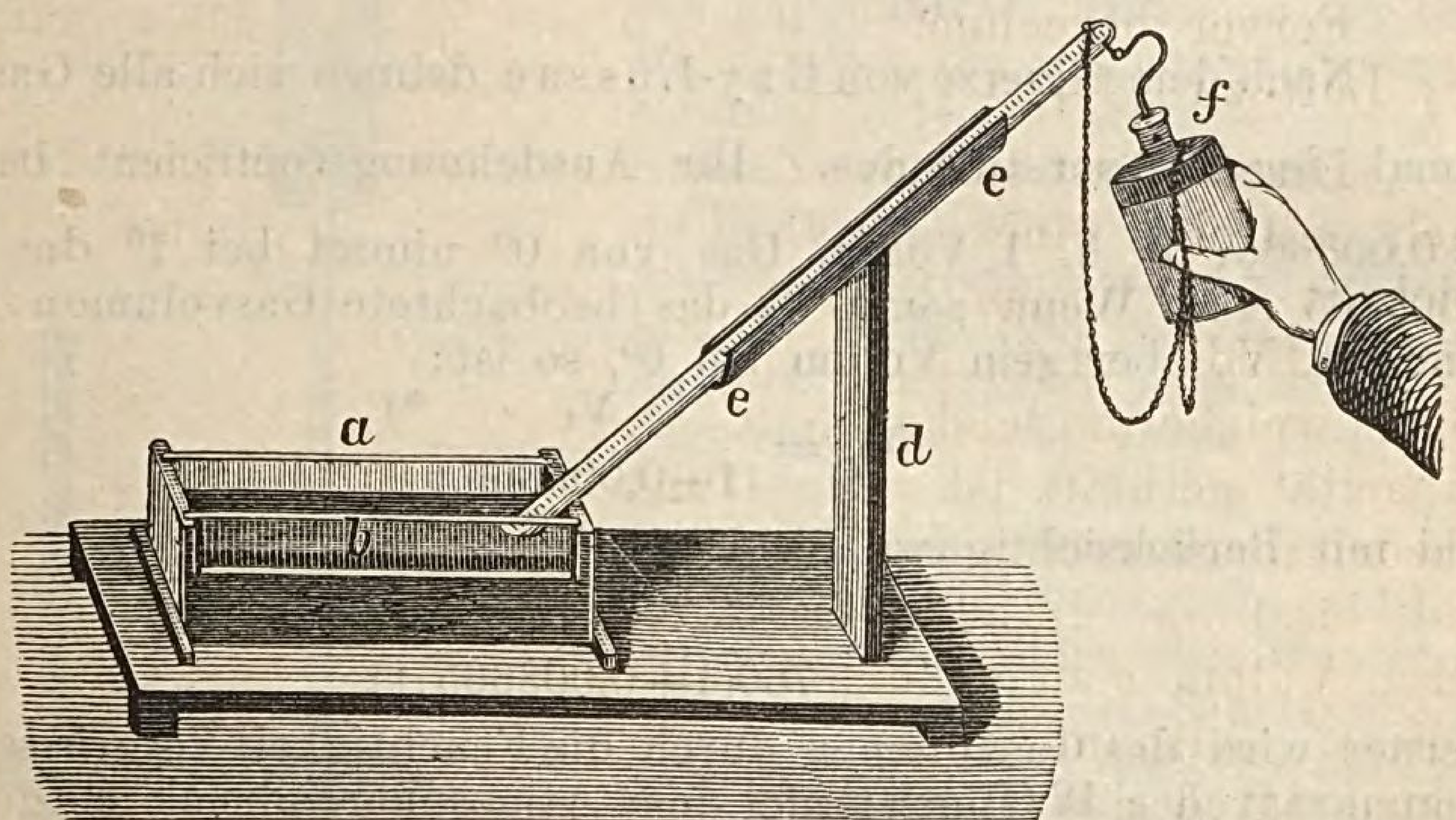


Fig. 66. Fig. 67.

$\frac{62,85}{3} = 20,95$ Volume Sauerstoff enthalten. Demnach besteht die Luft aus:

20,95	Volumen	Sauerstoff
79,05	„	Stickstoff
100,00	„	Luft.

Da die obigen, aus zahlreichen Bestimmungen ermittelten Zahlen mit den aus der Gewichtsanalyse der Luft abgeleiteten nahe übereinstimmen (vgl. S. 124), so glaubte man annehmen zu dürfen,

dass die Luft zu jeder Zeit und überall — auf der Oberfläche der Erde, wie auch in den höchsten erreichten Luftschichten — die gleichen relativen Mengen Sauerstoff und Stickstoff enthält. Durch genauere Untersuchungen ist indessen in neuerer Zeit nachgewiesen worden (v. Jolly), dass der Sauerstoffgehalt der Luft in München Schwankungen von 20,47 bis 21,01 Volumprocent zeigt. Nach neuesten Untersuchungen scheint es, dass diese Abweichungen grösstentheils auf Beobachtungsfehlern beruhen.

Das Messen der Gase. Das Volum der Gase hängt von dem Drucke, der Temperatur und der in ihnen enthaltenen Feuchtigkeit ab. Das Volum der trockenen Gase bei 760 Mm. Barometerdruck und 0^0 C. wird als das Normalvolum angenommen. Hat man ein Gas bei andern Bedingungen gemessen, so muss man es auf das Normalvolumen reduciren. Nach dem Gesetze von Boyle und Mariotte sind die Volumina der Gase umgekehrt proportional dem Druck; es ist daher, wenn das Volum des Gases bei dem Drucke h gleich V gefunden ist, sein Volum bei 760 Mm. gleich $\frac{Vh}{760}$.

Nach dem Gesetze von Gay-Lussac dehnen sich alle Gase proportional der Temperatur aus. Ihr Ausdehnungscoëfficient beträgt $\frac{1}{273}$ $= 0,003665$; d. h. 1 Volum Gas von 0^0 nimmt bei 1^0 das Volumen 1,003665 ein. Wenn somit V_t das beobachtete Gasvolumen bei t^0 bezeichnet, V_0 aber sein Volum bei 0^0, so ist:

$$V_0 = \frac{V_t}{1+0,003665.t}\ ^{*)}$$

und mit Berücksichtigung des Druckes

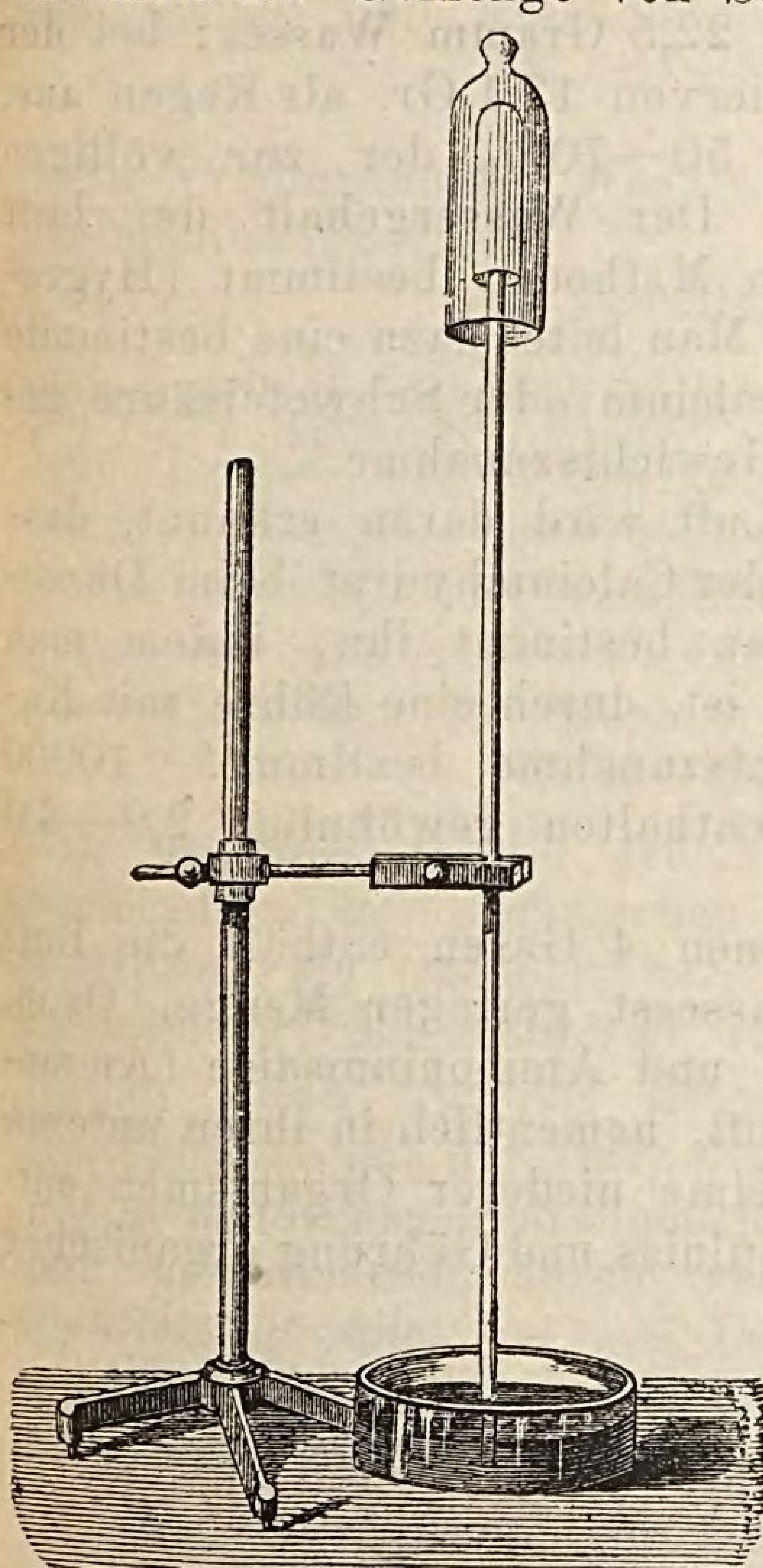
$$V_0 = \frac{V_t\ h}{760(1+0,003665.t)}$$

Ferner wird das Gasvolumen durch die Feuchtigkeit vergrössert, da die Spannkraft der Wasserdämpfe dem Atmosphärendruck entgegenwirkt. Die Feuchtigkeit kann man in der Weise beseitigen, dass man in das Gas eine mit Schwefelsäure getränkte Coakskugel einführt, welche das Gas austrocknet. Geeigneter ist es jedoch, die Correction des Gasvolumens in folgender Art auszuführen. Man bringt in das zu messende Gas etwas Wasser, um es vollständig mit Wasserdämpfen zu sättigen; hierauf misst man das Gas und berechnet sein Normalvolum nach der oben gegebenen Formel, nachdem man von dem beobachteten Drucke h die Anzahl Millimeter abgezogen hat, welche der Spannkraft des Wasserdampfes bei der gegebenen Temperatur entspricht (S. 88).

Aus der grossen Constanz ihrer Zusammensetzung glaubte

*) Es ist nämlich $V_0 = V_t - V_0 . 0,00366\ t$, mithin
$V_0 + V_0 . 0,00366\ t = V_t$ und $V_0\ (1 + 0,00366\ t) = V_t$.

man früher schliessen zu können, dass die Luft eine chemische Verbindung von Sauerstoff und Stickstoff sei. Diese Annahme wird jedoch durch folgende Umstände widerlegt. Alle chemischen Verbindungen enthalten ihre Bestandtheile in atomistischen Mengen, was bei der Luft nicht stattfindet. Bei der Mengung von Stickstoff und Sauerstoff zu Luft findet ferner weder Ausscheidung noch Absorption von Wärme statt, was sonst bei chemischen Verbindungen stets wahrgenommen wird. Ferner hat die von Wasser und andern Lösungsmitteln absorbirte Luft eine andere Zusammensetzung als die atmosphärische; es beruht dies auf der ungleichen Löslichkeit des Stickstoffs und Sauerstoffs in Wasser. Die durch Erwärmen aus dem Wasser ausgeschiedene Luft besteht aus 34,9 Volumen Sauerstoff und 65,1 Volumen Stickstoff (nach Bunsen). Somit ist die Luft nicht eine chemische Verbindung, sondern ein mechanisches Gemenge von Stickstoff und Sauerstoff.


Fig. 68.

Die grosse Constanz der Zusammensetzung der Luft beruht auf der gegenseitigen Diffusion der Gase. Da nämlich die Gasmolecüle eine geradlinig fortschreitende Bewegung besitzen, so verbreiten sie sich unbegrenzt im Raum und vermischen sich gleichmässig untereinander. *Die Schnelligkeit der Verbreitung der Gase ist (angenähert) umgekehrt proportional der Quadratwurzel aus ihren Dichten* — das Gesetz der Diffusion der Gase. Die Dichte des Wasserstoffs ist = 1, die Dichte des Sauerstoffs = 16; es verbreitet sich daher der Wasserstoff 4 mal rascher als der Sauerstoff. Die ungleiche Diffusion der Gase lässt sich am leichtesten wahrnehmen, wenn man dieselben durch sehr enge Oeffnungen oder durch poröse Scheidewände durchgehen lässt. Sehr anschaulich stellt sie sich in folgendem Versuche dar. In das offene Ende eines unglasirten thönernen Cylinders (wie deren zu galvanischen Elementen angewandt werden) kittet man eine etwa 1 Meter lange Glasröhre ein und taucht deren unteres, offenes Ende in eine Schale mit Wasser (Fig. 68); der Cylinder und die Röhre sind alsdann mit Luft gefüllt. Man stürzt nun über den porösen Cylinder ein mit Wasserstoff

gefülltes weites Gefäss. Der Wasserstoff dringt dann fast 4 mal schneller in den Cylinder, als die Luft aus demselben entweicht; er verdrängt daher aus dem Cylinder und der Röhre die Luft, welche durch das Wasser in Blasen aufsteigt. Nachdem die Gasausscheidung aufgehört, sind Röhre und Cylinder mit fast reinem Wasserstoff gefüllt. Entfernt man nun das Gefäss mit Wasserstoff, so entweicht der Wasserstoff schneller in die äussere Luft, als die Luft in den Cylinder eindringen kann; der innere Druck wird daher schwächer als der äussere, und das Wasser steigt in der gläsernen Röhre empor.

Ausser dem Stickstoff und Sauerstoff, den constanten Hauptbestandtheilen der Luft, enthält dieselbe noch stets in geringen Mengen Wasserdämpfe und Kohlensäuregas. Die Anwesenheit von Wasserdämpfen kann man leicht daran erkennen, dass kalte Körper in feuchter Luft mit Thau beschlagen. Ihre Menge hängt von der Temperatur ab und entspricht der Dampftension des Wassers (vergl. S. 88). 1 Cubikmeter völlig mit Wasserdämpfen gesättigter Luft enthält bei 25^0 C. 22,5 Gramm Wasser; bei der Abkühlung auf 0^0 scheiden sich hiervon 17,1 Gr. als Regen aus. Gewöhnlich enthält die Luft nur 50—70 % der zur völligen Sättigung nöthigen Dampfmenge. Der Wassergehalt der Luft wird entweder nach physikalischen Methoden bestimmt (Hygrometer) oder direct durch Wägung. Man leitet dazu eine bestimmte Menge Luft durch eine mit Chlorcalcium oder Schwefelsäure gefüllte Röhre und bestimmt deren Gewichtszunahme.

Der Kohlensäuregehalt der Luft wird daran erkannt, dass eine klare Lösung von Baryum- oder Calciumhydrat beim Durchleiten der Luft getrübt wird. Man bestimmt ihn, indem man Luft, die von Wasserdampf befreit ist, durch eine Röhre mit Kalihydrat leitet und deren Gewichtszunahme bestimmt. 10000 Theile der atmosphärischen Luft enthalten gewöhnlich 2,9—3,0 Theile Kohlensäuregas.

Ausser den eben besprochenen 4 Gasen enthält die Luft noch meistentheils, obgleich in äusserst geringer Menge, Ozon, Wasserstoffhyperoxyd (vgl. S. 85) und Ammoniumsalze (Ammoniumnitrit). Endlich sind in der Luft, namentlich in ihren unteren Schichten, die mikroskopischen Keime niederer Organismen enthalten, welche die Vorgänge der Fäulniss und Gährung organischer Stoffe hervorrufen.

Verbindungen des Stickstoffs mit Wasserstoff.

1. Ammoniak.

$NH_3 = 17{,}01$ Gasdichte $= 8{,}5$.

Das Ammoniak kommt in Verbindung mit einigen Säuren in der Luft, in den natürlichen Wässern und im Erdboden vor, jedoch nur in geringer Menge. Die Bildung von Ammoniak, durch directe Vereinigung von Stickstoff und Wasserstoff, findet unter dem Einfluss der dunklen electrischen Entladung statt; seine Verbindungen aber entstehen häufig unter verschiedenartigen Bedingungen. So entsteht bei der Einwirkung electrischer Funken auf feuchte Luft Ammoniumnitrat:

$$N_2 + O + 2H_2O = \underset{\text{Ammoniumnitrat.}}{NO_3 . NH_4}$$

Beim Verdunsten von Wasser an der Luft entstehen kleine Mengen Ammoniumnitrit:

$$N_2 + 2H_2O = \underset{\text{Ammoniumnitrit.}}{NO_2 . NH_4}$$

Dasselbe Salz entsteht auch bei jeder Verbrennung an der Luft, beim Rosten des Eisens, bei der Electrolyse des Wassers. Die weissen Dämpfe, die feuchter Phosphor an der Luft bildet, bestehen ebenfalls aus Ammoniumnitrit. Ferner bilden sich Ammoniumsalze beim Auflösen mancher Metalle in Salpetersäure, in Folge einer Reduction der Säure durch den entstehenden Wasserstoff:

$$NO_3H + 4H_2 = 3H_2O + NH_3.$$

Eine ergiebige Quelle der Ammoniakbildung ist die Verwesung stickstoffhaltiger organischer Substanzen und deren trockene Destillation. So wurde früher, bis zum vorigen Jahrhundert, die Hauptmenge des technisch wichtigsten Ammoniaksalzes, des Salmiaks, durch trockene Destillation von Kameelmist gewonnen (in Egypten bei der Oase des Jupiter Ammon, daher der Name *Sal ammoniacum* — Salmiak). Gegenwärtig wird das Ammoniak fast ausschliesslich durch trockene Destillation der Steinkohlen, als Nebenproduct bei der Leuchtgasbereitung gewonnen, indem man das mit dem Gase sich ausscheidende Ammoniak an Schwefelsäure oder Salzsäure bindet.

Zur Darstellung von Ammoniak erhitzt man ein Gemenge von Salmiak (Chlorammonium) und gelöschtem Kalk (Calciumhydrat) in einem gläsernen oder eisernen Kolben:

$$2NH_4Cl + Ca(OH)_2 = CaCl_2 + 2H_2O + 2NH_3$$

Chlor-ammonium Calcium-hydrat Calcium-chlorid.

Das entwickelte Ammoniakgas fängt man über Quecksilber auf, da es in Wasser sehr leicht löslich ist (Fig. 69). Um das Gas

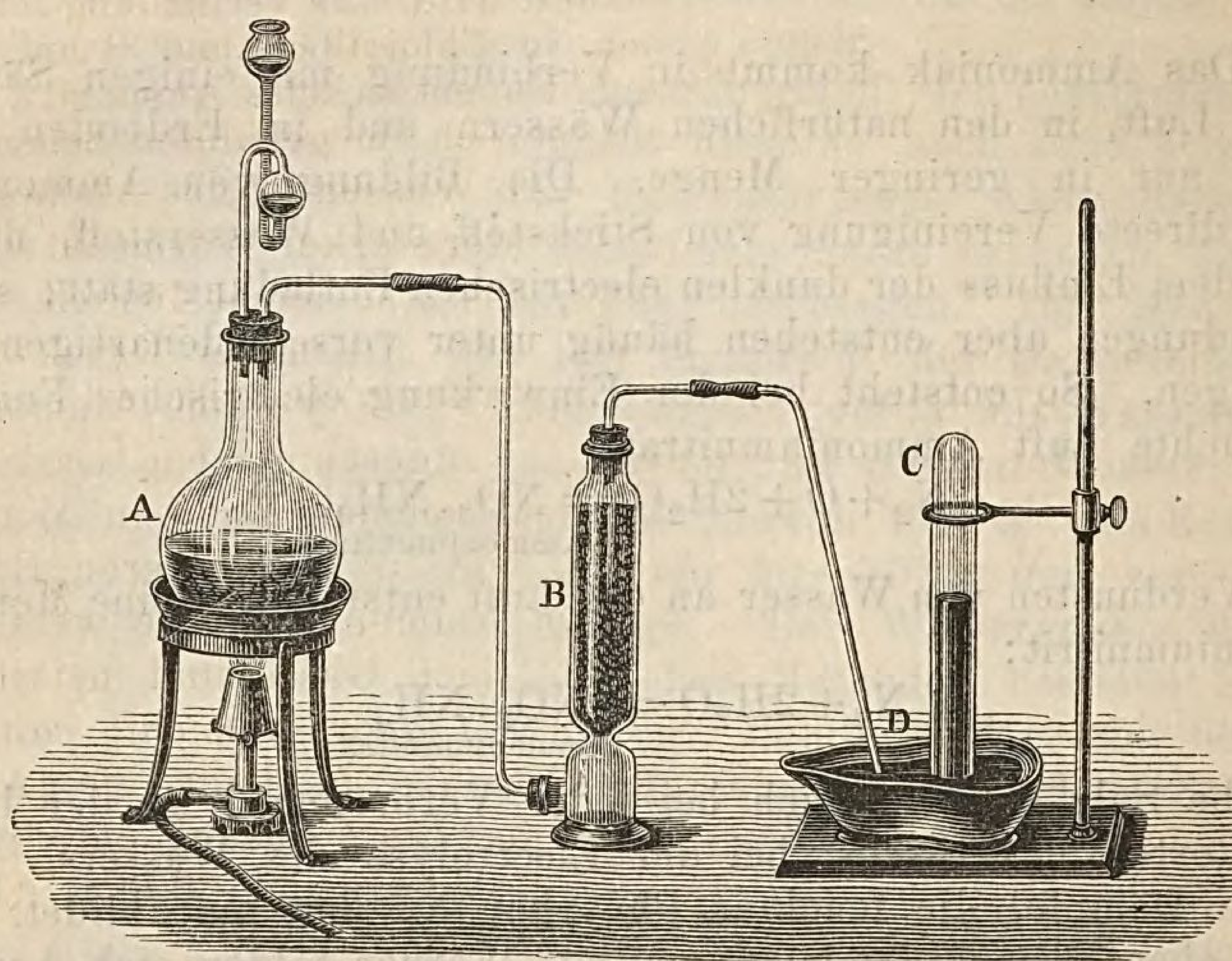


Fig. 69.

völlig zu trocknen, leitet man es zuerst durch ein Gefäss B, welches mit Aetzkalk (CaO) gefüllt ist; Chlorcalcium ist zum Trocknen nicht verwendbar, da es mit Ammoniak eine Verbindung bildet. In Folge seiner Leichtigkeit lässt sich das Ammoniak, ähnlich wie der Wasserstoff, auch durch Verdrängung der Luft in einem umgekehrten Gefässe aufsammeln.

Physikalische Eigenschaften. Das Ammoniak ist ein farbloses Gas, von stechendem, charakteristischem Geruch. Seine Dichte beträgt 8,5 (H = 1) oder 0,589 (Luft = 1). Unter dem Druck von 6,5 Atmosphären (bei 10^0 C.), oder auch durch Abkühlung auf -40^0 C., verdichtet es sich zu einer farblosen, beweglichen Flüssigkeit, vom specifischen Gewicht 0,613 bei 0^0, welche bei -80^0 erstarrt.

Die Condensation des Ammoniakgases lässt sich ähnlich wie die des Chlors ausführen. Man nimmt Chlorsilber-Ammoniak ($AgCl.2NH_3$),

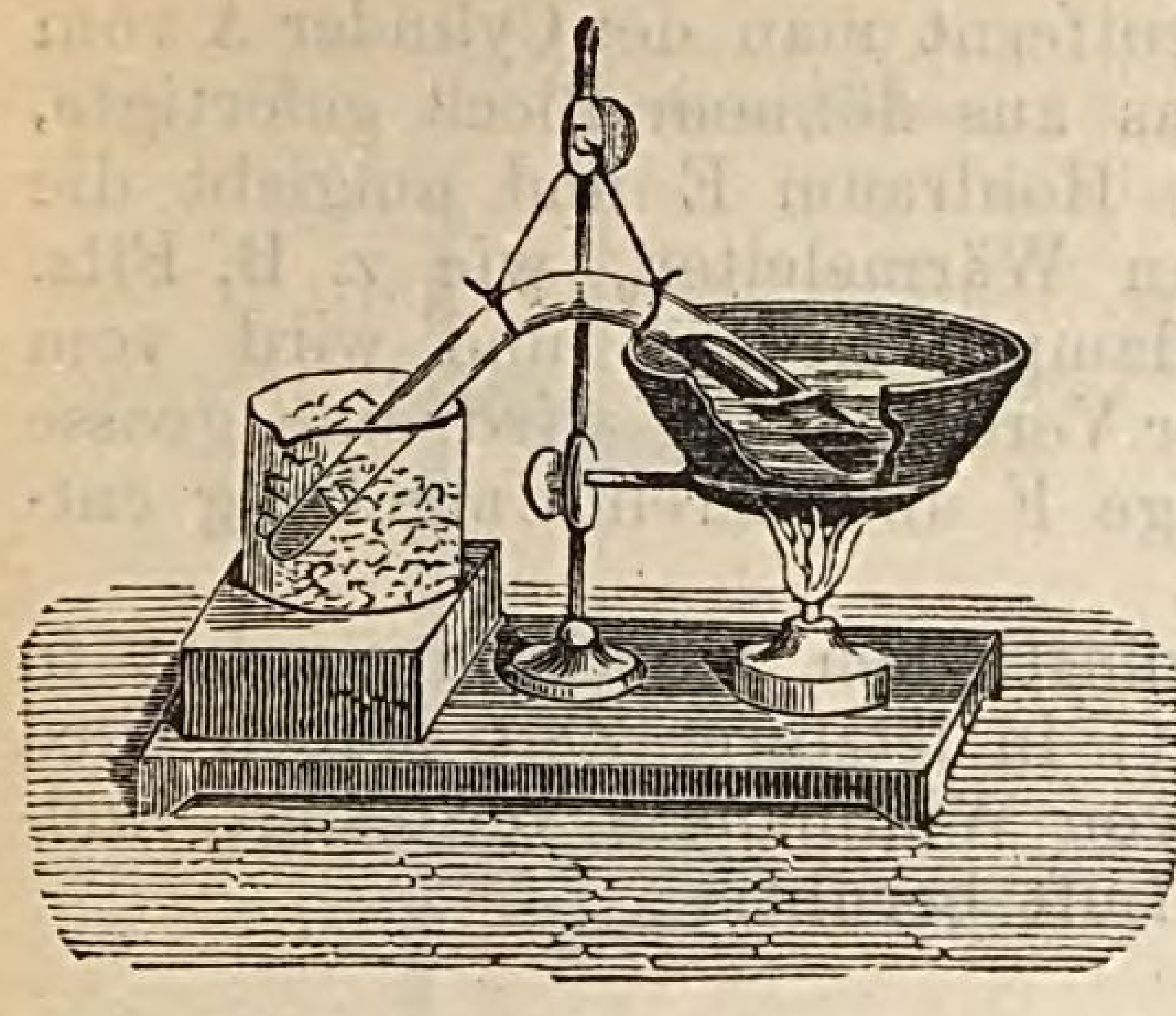


Fig. 70.

erhalten durch Ueberleiten von Ammoniakgas über Chlorsilber, und schmilzt es in einem knieförmig gebogenen Glasrohr ein (Fig. 70). Hierauf erwärmt man den die Verbindung enthaltenden Schenkel in einem Wasserbade, während der andere Schenkel gekühlt wird. Die Verbindung zersetzt sich in Chlorsilber und Ammoniak, und das entwickelte Ammoniak verdichtet sich im gekühlten Schenkel.

In Wasser ist das Ammoniakgas, unter starker Wärmeentwickelung, äusserst leicht löslich. Ein Theil Wasser absorbirt bei 0^0 und 760 Millimeter Druck 1050 Volume (= 0,877 Gewichtstheile), bei 15^0 730 Volume Ammoniak. Bringt man eine lange, an einem Ende zugeschmolzene Glasröhre, welche mit NH_3 gefüllt ist, mit dem offenen Ende in Wasser, so stürzt das Wasser in die Röhre, wie in einen leeren Raum; ein Stück Eis schmilzt sehr rasch in Ammoniak. Die wässerige Lösung hat alle Eigenschaften des freien Gases und heisst im gewöhnlichen Leben *Salmiakgeist* — *Liquor ammonii caustici*. Das specifische Gewicht der Lösung ist um so kleiner, je grösser der Ammoniakgehalt. Die bei 14^0 gesättigte Lösung enthält ungefähr $30^0/_0$ NH_3 und hat das specifische Gewicht 0,897. Beim Erwärmen der Lösung entweicht alles Ammoniak.

Das condensirte flüssige Ammoniak absorbirt bei der Verdampfung sehr viel Wärme, und dient daher zur künstlichen Erzeugung von Kälte und Eis im Apparate von Carré. Die einfachste Form dieses Apparates ist die in Fig. 71 abgebildete. Der eiserne Cylinder A ist zur Hälfte mit concentrirter wässeriger Ammoniaklösung gefüllt und steht vermittelst der Röhren b und c in Verbindung mit dem conischen Gefässe F, in dessen Mitte sich der leere cylindrische Raum E befindet. Der ganze innere Raum von A und F ist hermetisch abgesperrt. Man erhitzt nun den Cylinder A auf einem Kohlenfeuer, bis das in ihm befindliche Thermometer *a* 130^0 C. zeigt, während das Gefäss F mit kaltem Wasser gekühlt wird. Hierbei wird das Ammoniakgas aus der wässerigen Lösung in A ausgetrieben, geht durch die Röhre b, in welcher das meiste Wasser zurückfliesst, und condensirt sich im Raume B der Vor-

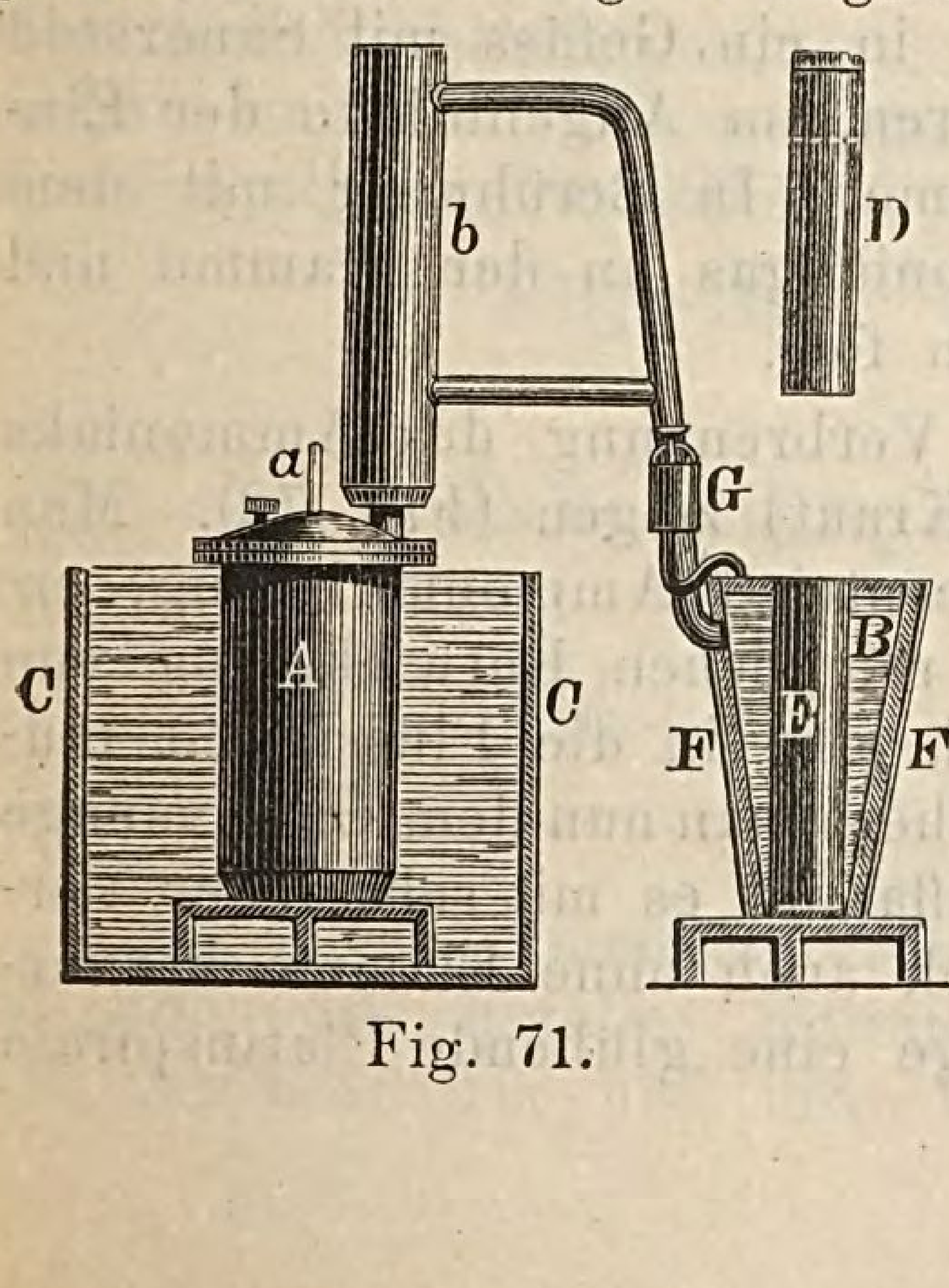


Fig. 71.

lage F zu einer Flüssigkeit. Hierauf entfernt man den Cylinder A vom Feuer, kühlt ihn mit Wasser, stellt das aus dünnem Blech gefertigte, mit Wasser gefüllte Gefäss D in den Hohlraum E und umgiebt die ganze Vorlage F mit einem schlechten Wärmeleiter, wie z. B. Filz. Das in B condensirte Ammoniak verdampft alsdann und wird vom Wasser in A wieder absorbirt. Bei der Verdampfung wird eine grosse Wärmemenge latent, welche der Vorlage F und deren Umgebung entzogen wird: das Wasser in D gefriert.

Diese Methode von Carré zur künstlichen Eiserzeugung hat in der Technik grosse Anwendung erlangt; in letzterer Zeit jedoch wird sie immer mehr durch das Verfahren von Windhausen verdrängt, welches auf der Expansion comprimirter Luft beruht.

Chemische Eigenschaften. Durch Glühhitze und andauernde Einwirkung electrischer Funken wird das Ammoniak in Stickstoff und Wasserstoff zerlegt. Leitet man trocknes Ammoniakgas über erhitztes Kalium, so verbindet sich der Stickstoff mit diesem Metall, und es entweicht Wasserstoff:

$$NH_3 + 3K = NK_3 + 3H.$$

An der Luft vermag das Ammoniak nicht zu brennen; es brennt aber im Sauerstoff mit gelblicher Flamme:

$$2NH_3 + 3O = N_2 + 3H_2O.$$

Zugleich bilden sich hierbei Ammoniumnitrit und Stickstoffdioxyd. Ein Gemenge von Ammoniak und Sauerstoff verbrennt angezündet mit Explosion.

Um die Verbrennung von Ammoniak in Sauerstoff zu zeigen, verfährt man folgendermassen. Man führt eine Glasröhre, durch welche Ammoniakgas geleitet wird, in ein Gefäss mit Sauerstoff und nähert der Oeffnung des letzteren, im Augenblicke der Einführung der Glasröhre, eine Flamme. In Berührung mit dem Sauerstoff entzündet sich das Ammoniakgas an der Flamme und fährt dann im Sauerstoff zu brennen fort.

Sehr bequem lässt sich die Verbrennung des Ammoniaks auch in folgendem Versuche (von Kraut) zeigen (Fig. 72). Man bringt in ein Becherglas etwas concentrirte Ammoniaklösung, erhitzt sie auf einer Lampe bis zur reichlichen Entwickelung von Ammoniakdämpfen und leitet durch eine in die Flüssigkeit tauchende Glasröhre Sauerstoffgas. Nähert man nun dem Gasgemenge im Becherglase eine Flamme, so entflammt es mit schwacher Verpuffung. Die Entflammung lässt sich auch ohne Flamme hervorrufen, wenn man in das Gasgemenge eine glühende Platinspirale

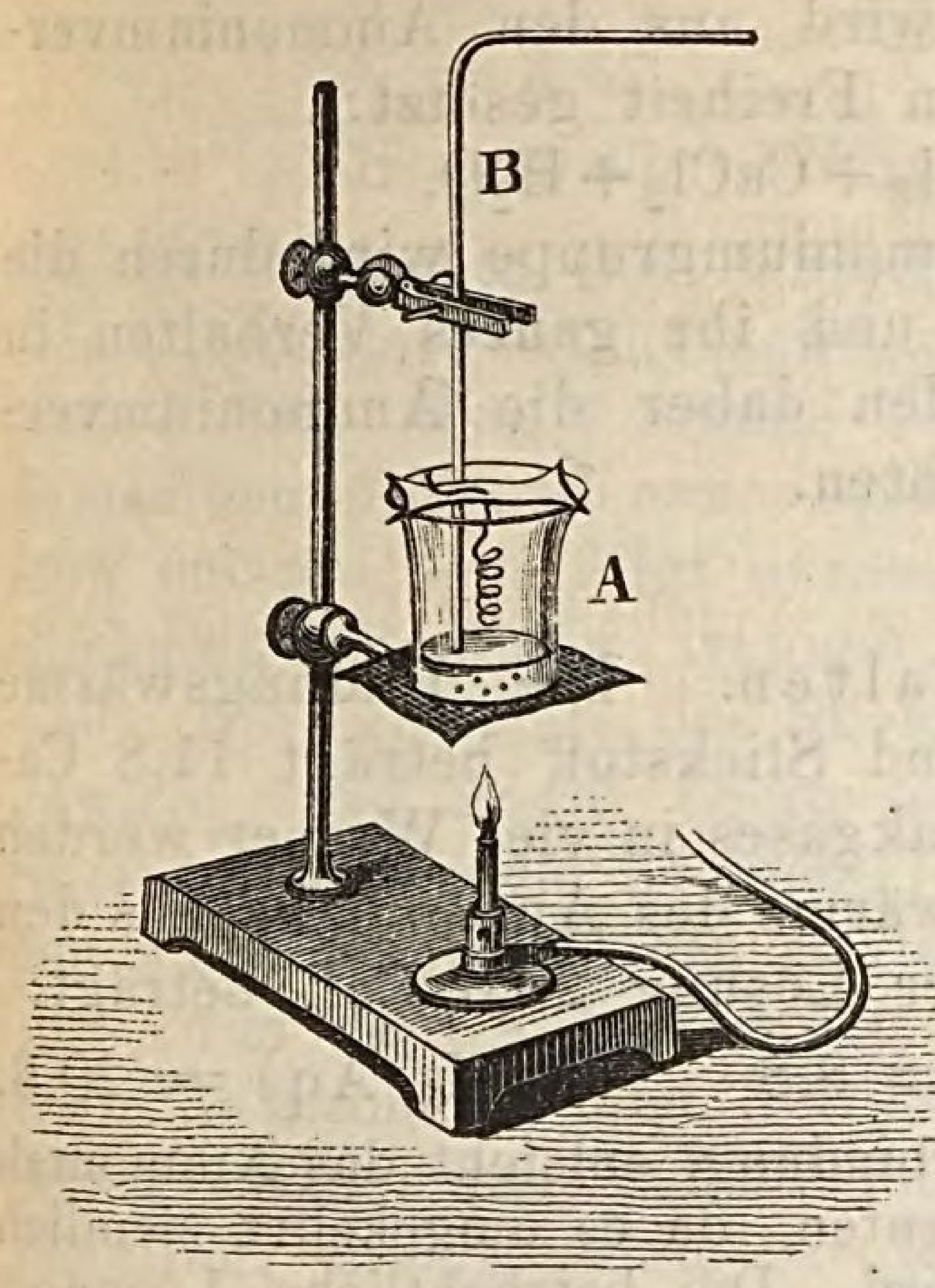


Fig. 72.

senkt; es finden dann wiederholte kleine Explosionen statt. Zugleich füllt sich das Becherglas anfangs mit weissen Dämpfen von Ammoniumnitrit ($NO_2.NH_4$); später, wenn der Sauerstoff vorherrscht, treten rothe Dämpfe von Stickstoffdioxyd (NO_2) und salpetriger Säure auf.

Leitet man Chlorgas in ein Gefäss mit Ammoniak, so entzündet es sich sofort und fährt im Ammoniak zu brennen fort, unter Bildung weisser Dämpfe von Salmiak (NH_4Cl). Das Chlor verbindet sich nämlich mit dem Wasserstoff des Ammoniaks, unter Ausscheidung von Stickstoff, zu Chlorwasserstoff, welcher mit dem überschüssigen Ammoniak Salmiak bildet:

$$NH_3 + 3Cl = 3HCl + N$$

und $$3NH_3 + 3HCl = 3NH_4Cl.$$

In gleicher Weise reagirt Chlor auch auf wässeriges Ammoniak (s. Seite 120).

Das Ammoniak besitzt im gasförmigen Zustande, wie auch in Lösung, stark basische Eigenschaften; es färbt rothes Lackmuspapier blau, neutralisirt die Säuren und bildet mit ihnen salzartige Verbindungen, welche den Salzen der Alkalimetalle, Kalium und Natrium, sehr ähnlich sind — wie aus folgender Zusammenstellung ersichtlich:

$NH_3 + HCl$	$= NH_4Cl$ Chlorammonium	KCl Chlorkalium
$2NH_3 + SO_4H_2$	$= SO_4(NH_4)_2$ Ammoniumsulfat	SO_4K_2 Kaliumsulfat
$NH_3 + H_2S$	$= (NH_4)SH$ Ammoniumsulfhydrat	KSH Kaliumsulfhydrat.

In diesen Ammoniakverbindungen spielt die Gruppe NH_4 die Rolle des Metalles Kalium. Man nennt daher die Gruppe NH_4 **Ammonium** und ihre Verbindungen **Ammoniumsalze**.

Durch Einwirkung starker Basen wird aus den Ammoniumverbindungen das Ammoniak wieder in Freiheit gesetzt:

$$2NH_4Cl + CaO = 2NH_3 + CaCl_2 + H_2O.$$

Der metallische Charakter der Ammoniumgruppe wird durch die Existenz des Ammoniumamalgams und ihr ganzes Verhalten in Verbindungen bestätigt. Wir werden daher die Ammoniumverbindungen bei den Metallen betrachten.

Thermochemisches Verhalten. Die Bildungswärme des Ammoniaks aus Wasserstoff und Stickstoff beträgt 11,8 Calorien. Bei der Lösung des Ammoniakgases in viel Wasser werden 8,8 Cal. frei, so dass die Bildungswärme des Ammoniaks aus den Elementen in verdünnter wässeriger Lösung 20,6 Cal. beträgt:

$$(N, H_3\text{-Gas}) = 11{,}8 \qquad (NH_3, Aq) = 8{,}8 \qquad (N, H_3, Aq) = 20{,}6.$$

Obgleich eine exothermische Verbindung, entsteht das Ammoniak nur schwierig direct aus seinen Elementen, da es umgekehrt ziemlich leicht wieder in letztere dissociirt wird. Die beträchtliche Lösungswärme des gasförmigen Ammoniaks giebt eine Erklärung, dass festes Eis rasch in demselben schmilzt (S. 131).

Die Explodirbarkeit eines Gemenges von Ammoniak mit Sauerstoff (S. 132) ergiebt sich aus der hierbei erfolgenden grossen Wärmeentwicklung:

$$\underset{(23{,}6\ \text{Cal.})}{2NH_3} + 3O = \underset{(3\times57{,}2\ \text{Cal.})}{3H_2O} + N_2 \ldots (+148{,}0\ \text{Cal.})$$

Ebenso ist auch die Einwirkung des Chlors auf gasförmiges oder wässeriges Ammoniak eine sehr energische

$$\underset{(11{,}8\ \text{Cal.})}{NH_3\ \text{Gas}} + 3Cl = \underset{(66\ \text{Cal.})}{3HCl\ \text{Gas}} + N \ldots (+54{,}2\ \text{Cal.})$$

$$\underset{(20{,}6\ \text{Cal.})}{NH_3\ \text{gelöst}} + 3Cl = \underset{(3\times39{,}3\ \text{Cal.})}{3HCl\ \text{gelöst}} + N \ldots (+97{,}3\ \text{Cal.}$$

Bei überschüssigem Ammoniak vereinigt sich die gebildete Chlorwasserstoffsäure mit dem Ammoniak zu Chlorammonium ($NH_3 + HCl = 2NH_4Cl$), wodurch die Wärmeentwickelung und somit die Reactionsenergie noch beträchtlich erhöht wird.

Quantitative Zusammensetzung des Ammoniaks. Atomgewicht des Stickstoffs. Die quantitative Analyse des Ammoniaks ergiebt, dass dasselbe aus 1 Theile Wasserstoff und 4,67 Theilen Stickstoff besteht; wir schliessen daraus, dass das Atomgewicht des Stickstoffs ein Multiplum letzterer Zahl ist (vgl. S. 97):

$H = 1$	$2H = 2$	$3H = 3$
$N = 4{,}67$	$N = 9{,}34$	$N = 14{,}01$
$NH = 5{,}67$	$NH_2 = 11{,}34$	$NH_3 = 17{,}01.$

Da die Gasdichte des Ammoniaks 8,5 (H = 1) beträgt, so ist sein Moleculargewicht nahe = 17. In 17,01 Theilen Ammoniak sind 3 Th., also 3 Atome Wasserstoff enthalten. Dass die mit demselben verbundenen 14,01 Th. Stickstoff einem Atom Stickstoff entsprechen, folgt daraus, dass im Moleculargewicht keiner Stickstoffverbindung weniger als 14,01 Th. Stickstoff enthalten sind. Die Gasdichte des Stickstoffs beträgt 14,01, sein Moleculargewicht also 28,02 (Seite 74); demnach besteht das Molecül Stickstoff aus zwei Atomen (N_2). Dasselbe ergiebt sich auch aus den Volumverhältnissen bei der Ammoniakbildung (siehe unten).

Aus den Molecularformeln NH_3 und N_2 folgt ferner, dass 1 Volum Stickstoff und 3 Volume Wasserstoff 2 Vol. Ammoniakgas bilden, oder dass 2 Vol. NH_3 in 3 Volume H_2 und 1 Vol. N_2 zerfallen, entsprechend der Moleculargleichung:

$$\underset{1\ \text{Vol.}}{N_2} + \underset{3\ \text{Vol.}}{3H_2} = \underset{2\ \text{Vol.}}{2NH_3}$$

Diese Schlüsse werden durch folgende Versuche bestätigt.

1) Man zersetzt eine wässerige Ammoniaklösung, welche zur Erhöhung ihrer Leitungsfähigkeit mit etwas Schwefelsäure versetzt ist, in dem Hofmann'schen Apparate (Fig. 47, S. 69) durch den galvanischen Strom. Hierbei scheidet sich am negativen Pol Wasserstoff, am positiven Stickstoff aus; das Volum des Wasserstoffs beträgt das Dreifache desjenigen des Stickstoffs.

2) Man lässt durch trockenes Ammoniakgas, welches in einem Eudiometer oder in dem Fig. 58 (Seite 98) abgebildeten Apparate eingeschlossen ist, Inductionsfunken durchschlagen. Das Ammoniak zersetzt sich hierbei in Stickstoff und Wasserstoff, deren Gesammtvolum doppelt so gross ist, wie das des angewandten Ammoniaks. Dass in dem Gasgemenge auf 1 Volum Stickstoff 3 Volume Wasserstoff enthalten sind, lässt sich leicht nach der eudiometrischen Methode feststellen, indem man den Wasserstoff mit Sauerstoff verbrennt (S. 125).

Die Volumverhältnisse bei der Bildung des Ammoniaks bestätigen den aus der Gasdichte des Stickstoffs gezogenen Schluss (siehe oben), dass das Stickstoff-Molecül aus 2 Atomen besteht. In 2 Volumen Ammoniak sind 2n Molecüle NH_3 enthalten, also 2n Atome Stickstoff. Der Stickstoff, welcher in diesen 2 Volumen NH_3 enthalten ist, nimmt im freien Zustande 1 Volum ein, welches n Molecüle und demnach 2n Atome Stickstoff enthält.

Hydroxylamin $NH_3O = NH_2.OH$. Diese Verbindung, die dem Ammoniak sehr ähnlich ist, wurde zuerst durch Reduction von Salpetersäure-aethylaether mittelst Zinn und Salzsäure erhalten (Lossen). Sie bildet sich auch bei der Einwirkung von Zinn auf verdünnte Salpetersäure, wie auch von Zinn und Salzsäure auf alle Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs. Bei allen diesen Reactionen ist es der durch das Zinn ausgeschiedene Wasserstoff, welcher in statu nascendi die Salpetersäure reducirt:

$$NO_3H + 3H_2 = NH_3O + 2H_2O.$$

Zur Darstellung von Hydroxylamin behandelt man Salpetersäureaethylaether (120 Gr.) mit granulirtem Zinn (400 Gr.) und Salzsäure (800—1000 ccm. vom sp. Gew. 1,19, versetzt mit dem dreifachen Volum Wasser) bis zur Lösung. Die stark concentrirte Lösung wird unter Abkühlen mit Soda übersättigt, das Filtrat mit Salzsäure schwach angesäuert und zur Trockne verdampft. Aus dem Rückstande wird durch heissen Alkohol salzsaures Hydroxylamin $NH_3O.HCl$ ausgezogen.

Das Hydroxylamin ist dem Ammoniak sehr ähnlich und verbindet sich gleich letzterem direct mit Säuren zu Salzen

$$NH_3O + HCl = NH_3O.HCl = NH_3(OH)Cl.$$

Fügt man zu der verdünnten wässerigen Lösung des schwefelsauren Salzes des Hydroxylamins die zur Fällung aller Schwefelsäure nöthige Menge Aetzbaryt, so erhält man eine wässerige Lösung von Hydroxylamin, welche, gleich der Ammoniaklösung, stark basische Eigenschaften besitzt und rothes Lackmuspapier blau färbt. Die Lösung ist jedoch sehr unbeständig und zersetzt sich bald in Wasser, Ammoniak und Stickstoff:

$$3NH_3O = NH_3 + 3H_2O + N_2.$$

Beim Erhitzen geht ein Theil des Hydroxylamins mit den Wasserdämpfen unzersetzt über, während der grösste Theil zersetzt wird. Die Lösung des Hydroxylamins wirkt stark reducirend; aus Silbernitrat wird metallisches Silber, aus Quecksilberchlorid $HgCl_2$ weisses Quecksilberchlorür HgCl, aus Kupferoxydsalzen Kupferoxydulhydrat gefällt.

Wegen seiner Aehnlichkeit mit dem Ammoniak, wie auch anderer Reactionen wegen, nimmt man an, dass das Hydroxylamin Ammoniak darstellt, in welchem 1 Wasserstoffatom durch die Hydroxylgruppe OH ersetzt ist, daher auch der Name Hydroxylamin:

$$NH_3O = NH_2.OH.$$

Verbindungen des Stickstoffs mit den Halogenen.

Chlorstickstoff NCl_3. Lässt man Chlor auf überschüssiges Ammoniak einwirken, so entweicht zunächst, wie wir gesehen

haben (S. 133) freier Stickstoff; bei überschüssigem Chlor aber entsteht, durch Einwirkung des Chlors auf vorher gebildetes Chlorammonium, der Chlorstickstoff:

$$NH_4Cl + 3Cl_2 = NCl_3 + 4HCl.$$

Zur Darstellung kleiner Mengen Chlorstickstoff taucht man einen mit Chlorgas gefüllten Kolben, mit der Oeffnung nach unten, in eine wässerige Lösung von Salmiak, welche auf 30^0 erwärmt ist. Das Chlor wird von der Lösung absorbirt und es scheiden sich schwere Oeltropfen aus, welche man am besten in einem Bleischälchen auffängt.

Der Chlorstickstoff ist eine ölige, gelbe Flüssigkeit, von unangenehmem Geruch, deren specifisches Gewicht 1,65 beträgt. Von allen chemischen Körpern ist er der gefährlichste, da er bei der leisesten Berührung mit vielen Körpern, häufig auch ohne jede wahrnehmbare äussere Ursache, sich unter äusserst heftiger Explosion zersetzt. Durch wässeriges Ammoniak wird er allmählich unter Bildung von Salmiak und Stickstoff zerlegt:

$$NCl_3 + 4NH_3 = 3NH_4Cl + N_2.$$

Durch concentrirte Salzsäure wird Chlorstickstoff in Chlorammonium und freies Chlor umgesetzt:

$$NCl_3 + 4HCl = NH_4Cl + 3Cl_2,$$

eine Reaction, die derjenigen, welche zur Bildung des Chlorstickstoffs führt, gerade entgegengesetzt ist.

Ganz gefahrlos lässt sich die Bildung und Explodirbarkeit des Chlorstickstoffs in folgendem Versuche zeigen. Man zersetzt eine concentrirte Salmiaklösung durch den galvanischen Strom. Es scheidet sich am positiven Pol Chlorstickstoff aus, welcher in kleinen Tröpfchen in der Flüssigkeit aufsteigt. Ist nun die Oberfläche der Lösung mit einer dünnen Schicht Terpentinöl bedeckt, so explodirt jedes Tröpfchen bei der Berührung mit dem Terpentinöl.

Jodstickstoff. Uebergiesst man feines Jodpulver mit Ammoniakwasser, oder giesst man eine alkoholische Lösung von Jod in Ammoniak, so erhält man einen braunschwarzen Körper, welcher äusserst explosiv ist. Gefahrlos lässt sich seine Explodirbarkeit in folgender Weise zeigen. Man sammelt den Niederschlag auf einem Filter, wäscht ihn mit Wasser, breitet ihn auf dem Filter aus, zerreisst letzteres in kleine Stücke und lässt sie austrocknen; bei der geringsten Berührung explodiren die mit Jodstickstoff bedeckten Papierstücke mit heftigem Knall.

Der erhaltene Körper besitzt, je nach der Bereitungsweise, die Zusammensetzung NHJ_2 oder NJ_3; man betrachtet ihn als Ammoniak, in welchem der Wasserstoff theilweise oder ganz durch Jod ersetzt ist.

Thermochemisches Verhalten. Chlorstickstoff und Jodstickstoff sind stark *endothermische* Verbindungen; bei ihrer Bildung aus den Elementen wird eine bedeutende Wärmemenge absorbirt:

$$(N, Cl_3) = -38,1 \text{ Cal.}$$

In Folge dessen könnten diese Körper aus ihren Elementen nur durch äussere Energiezufuhr entstehen; indessen findet diese Bildung nicht statt, da der geringste äussere Anstoss ihre Zersetzung bewirkt. Ihre Bildung bei der Einwirkung von Chlor (resp. Jod) auf Chlorammonium erfolgt auf Kosten der gesammten Umsetzungswärme, welche hierbei positiv bleibt:

$$\underset{(75,8 \text{ Cal.})}{NH_4Cl} + 6Cl = \underset{(-38,1 \text{ Cal.})}{NCl_3} + \underset{(4\times 39,3 \text{ Cal.})}{4HClAq} \ldots + (81,4 \text{ Cal.})$$

Da diese Verbindungen bedeutend mehr Energie enthalten als ihre Elemente, so befinden sie sich in einem sehr labilen Gleichgewicht und können leicht wieder unter Explosion zerfallen, — sie sind stark explosive Körper (vergl. S. 16).

2. Phosphor.

$P = 30,96 \quad P_4 = 123,8 \quad$ Dampfdichte $= 61,9$.

Wegen seiner grossen Affinität zum Sauerstoff kommt der Phosphor in der Natur nicht im freien Zustande vor. Dagegen sind die phosphorsauren Salze, namentlich das Kalksalz, sehr verbreitet. Durch die Verwitterung der sie enthaltenden Mineralien gehen die phosphorsauren Salze in die Ackererde über, werden von den Pflanzen resorbirt und hinterbleiben in der Asche. Im Thierreich findet sich das Calciumphosphat namentlich in den Knochen.

Der Phosphor wurde zuerst von Brand und Kunkel in Hamburg durch Glühen von eingedampftem Harn erhalten (1669). Scheele in Schweden lehrte seine Abscheidung aus den Knochen (1769). Sein Name ist von seiner Eigenschaft im Dunkeln zu leuchten abgeleitet — φωσφόρος d. h. Lichtträger.

Die Darstellung des Phosphors aus Knochen geschieht folgendermassen. Durch Brennen von Knochen, wobei alle organischen Beimengungen zerstört werden, erhält man die Knochenasche, welche hauptsächlich aus tertiärem Calciumphosphat $(PO_4)_2Ca_3$ besteht (vgl. Phosphorsäure). Man erwärmt hierauf die Asche mit $^2/_3$ ihres Gewichtes Schwefelsäure, wodurch das tertiäre Phosphorsalz in primäres übergeht, und Gyps (Calciumsulfat) gebildet wird:

$$\underset{\text{Tertiäres Calciumphosphat}}{(PO_4)_2Ca_3} + 2SO_4H_2 = \underset{\text{Primäres Calciumphosphat}}{(PO_4)_2CaH_4} + \underset{\text{Calcium-sulfat.}}{2SO_4Ca}$$

Den in Wasser schwer löslichen Gyps trennt man von dem leichtlöslichen primären Phosphat durch Filtriren, vermischt die Lösung mit

Holzkohle, verdampft sie in Bleipfannen und erhitzt den Rückstand bis zur Rothgluth. Hierbei wird das primäre Calciumphosphat, unter Wasserabgabe, in Calciummetaphosphat verwandelt:

$$(PO_4)_2CaH_4 = \underset{\text{Calciummeta-phosphat.}}{(PO_3)_2Ca} + 2H_2O$$

Der Glührückstand wird sodann in Retorten von feuerfestem Thon zur Weissglühhitze erhitzt: die beigemengte Kohle reducirt das Metaphosphat theilweise zu Phosphor, indem sie mit dem Sauerstoff Kohlenoxydgas bildet und es hinterbleibt die Hälfte des im Metaphosphat enthaltenen Phosphors als Calciumpyrophosphat:

$$2(PO_3)_2Ca + 5C = 2P + 5CO + \underset{\text{Calciumpyro-phosphat.}}{P_2O_7Ca_2}$$

Der frei gewordene Phosphor entweicht dampfförmig und wird unter Wasser in Vorlagen eigener Construction aufgefangen und condensirt. Um ihn von mitgerissenen Beimengungen zu befreien, destillirt man den Phosphor nochmals aus eisernen Retorten, und giesst den unter Wasser geschmolzenen Phosphor in Stangenformen.

Der durch Destillation erhaltene krystallinische oder gelbe Phosphor ist ein wachsähnlicher, durchscheinender, schwach gelblich gefärbter Körper, vom specif. Gewicht 1,83 bei 10^0. Bei mittlerer Temperatur ist er weich und zähe, bei 0^0 wird er brüchig. Er schmilzt unter Wasser bei $44{,}4^0$ und siedet bei 290^0 ($278{,}3^0$). Durch Einwirkung des Sonnenlichts wird er gelb und bedeckt sich mit einer undurchsichtigen, röthlich weissen Schicht. In Wasser ist der Phosphor unlöslich, wenig löslich in Alkohol und Aether, sehr leicht in Schwefelkohlenstoff. Aus letzterer Lösung krystallisirt der Phosphor in Formen des regulären Systems (Rhombendodekaëder). An feuchter Luft oxydirt sich der Phosphor sehr leicht zu phosphoriger Säure (PO_3H_3); die dabei auftretenden weissen Dämpfe enthalten Ammoniumnitrit ($NO_2.NH_4$), Ozon und Wasserstoffhyperoxyd. Der Geruch des Phosphors scheint von der Ozonbildung herzurühren. Im Dunkeln leuchtet der Phosphor an der Luft. Auch in andern Gasen vermag er zu leuchten, aber nur in solchen, die Sauerstoff enthalten. Es scheint, dass das Leuchten durch die Bildung und Verbrennung des selbstentzündlichen Phosphorwasserstoffs bedingt wird, da alle Substanzen, welche letzteren zerstören, auch die Phosphorescenz verhindern und aufheben. Bemerkenswerth ist, dass in reinem Sauerstoff die Oxydation des Phosphors erst bei 27^0 stattfindet. Verdünnt man aber den Sauerstoff durch Auspumpen oder Beimengung neutraler Gase, so dass sein Gehalt nicht mehr als 40 Volumprocent beträgt, so findet die Absorption schon bei 20^0 sehr energisch statt, hört aber bei 7^0 völlig auf.

Eine andere Modification — der rothe oder amorphe Phosphor — besitzt ganz andere Eigenschaften, als der gewöhnliche Phosphor. Er stellt ein rothbraunes, amorphes Pulver dar, vom specif. Gewicht 2,14. Er ist unlöslich in Schwefelkohlenstoff, leuchtet nicht, verändert sich nicht an der Luft und ist überhaupt sehr beständig. Während der gewöhnliche Phosphor sehr giftig ist, ist der amorphe Phosphor ganz unschädlich. Er ist in der Rothgluth nicht schmelzbar, selbst nicht unter starkem Druck, und verdampft nur (über 260^0) sehr langsam und auch nur theilweise, wobei die Dämpfe in gewöhnlichen Phosphor übergehen.

Zur Darstellung des rothen Phosphors erhitzt man gewöhnlichen Phosphor in eisernen Gefässen bei Luftabschluss auf 300^0 während einiger Minuten; eine langsame Umwandlung findet schon bei 250^0 statt. Die erhaltene Masse wird dann mit Schwefelkohlenstoff oder Natronlauge behandelt, um unveränderten gewöhnlichen Phosphor zu entziehen. Fügt man dem gewöhnlichen Phosphor etwas Jod hinzu, so geht die Umwandlung schon unter 200^0 vor sich.

Eine dritte Modification — der metallische Phosphor — entsteht, wenn man amorphen Phosphor in einer luftleeren zugeschmolzenen Glasröhre auf 530^0 erhitzt; es sublimiren dann in den obern, weniger erhitzten Theil der Röhre mikroskopische Nadeln. Leichter erhält man ihn, wenn man Phosphor mit Blei in einer zugeschmolzenen Röhre zur Rothgluth erhitzt. Das geschmolzene Blei löst den Phosphor auf und scheidet ihn beim Erkalten in schwarzen, metallglänzenden Krystallen aus. Der metallische Phosphor hat das specif. Gewicht 2,34, verdampft nur schwierig und ist noch weniger activ, als der amorphe.

Das Spectrum der Phosphordämpfe ist durch zwei grüne Linien charakterisirt. Leitet man Wasserstoffgas über ein Stückchen Phosphor, das in einer Glasröhre erwärmt wird, so brennt der entweichende Wasserstoff, in Folge seines Phosphorgehaltes, mit hellgrüner Flamme. Destillirt man gewöhnlichen Phosphor mit Wasser, so geht mit den Dämpfen Phosphor über, der im Dunkeln leuchtet; es dient dies Verfahren zur Nachweisung von Phosphor bei Phosphorvergiftungen.

Die Dampfdichte des Phosphors beträgt 61,9 (H = 1) oder 4,29 (Luft = 1), das Moleculargewicht daher 123,8. Da das Atomgewicht des Phosphors = 30,96 ist, so folgt daraus, dass das Molecül Phosphor im Dampfzustande aus 4 Atomen besteht: $P_4 = 123{,}8$ ($= 4 \times 30{,}96$). Wir sahen, dass das Schwefelmolecül bei 500^0 aus 6 Atomen (S_6), bei 900^0 aber aus 2 Atomen (S_2) besteht. Bei dem Phosphor jedoch bleibt die Dampfdichte bis

1040° unverändert; erst in der Gelbgluth findet theilweise Dissociation statt.

Beim Verbrennen in Sauerstoff oder in der Luft bildet der Phosphor Phosphorpentoxyd (P_2O_5). Der gewöhnliche Phosphor entzündet sich an der Luft schon bei 40°, wie auch durch schwache Reibung; der amorphe erst bei 260°. Auch unter Wasser vermag der gewöhnliche Phosphor mit heller Flamme zu brennen. Man erhitzt dazu einige Phosphorstückchen in einem Kölbchen mit Wasser bis zum Schmelzen und leitet einen Sauerstoffstrom durch das Wasser. Mit Chlor, Brom und Jod verbindet sich der gelbe Phosphor sehr energisch schon bei gewöhnlicher Temperatur; wirft man ein Stückchen Phosphor in ein Gefäss mit trockenem Chlorgas, so entzündet es sich sogleich. Der rothe Phosphor reagirt mit den Halogenen erst beim Erwärmen. Auch mit den meisten Metallen verbindet sich der Phosphor beim Erwärmen und scheidet einige Metalle aus der Lösung ihrer Salze aus. So fällt er aus einer Lösung von Silbernitrat Silber und Phosphorsilber (PAg_3); es dient daher diese Lösung als Gegengift bei Phosphorbrandwunden.

Das verschiedene Verhalten des gelben und des amorphen Phosphors findet eine einfache Erklärung in dem Umstande, dass bei der Bildung des amorphen Phosphors aus gelbem eine bedeutende Wärmeentwickelung stattfindet:

$$P \text{ gelber} = P \text{ amorph} + 19{,}2 \text{ Cal.}$$

Der amorphe Phosphor enthält daher weit weniger Energie als der gelbe; bei seiner Vereinigung mit anderen Körpern werden stets 19,2 Cal. weniger entwickelt, und erfolgt dieselbe daher langsamer und weniger energisch.

Verbindungen des Phosphors mit Wasserstoff.

PH_3. P_2H_4. P_4H_2.

Die Verbindungen von Phosphor mit Wasserstoff können durch Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf Phosphor erhalten werden, so bei gelindem Erwärmen von verdünnter Schwefelsäure mit Zink und Phosphor (v. S. 149). Gewöhnlich gewinnt man sie durch Erhitzen von gelbem Phosphor mit concentrirter Kali- oder Natronlauge, wobei an der Luft selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas entweicht, während in der Lösung ein Salz der unterphosphorigen Säure (s. diese) hinterbleibt.

Da das entwickelte Gas, in einem geschlossenen Gefässe mit Luft gemengt, heftig explodirt, so verfährt man zu seiner Darstellung folgendermassen. Man füllt einen kleinen gläsernen Kolben fast bis zur Mündung mit wässeriger Kalilösung an, bringt in denselben einige Phos-

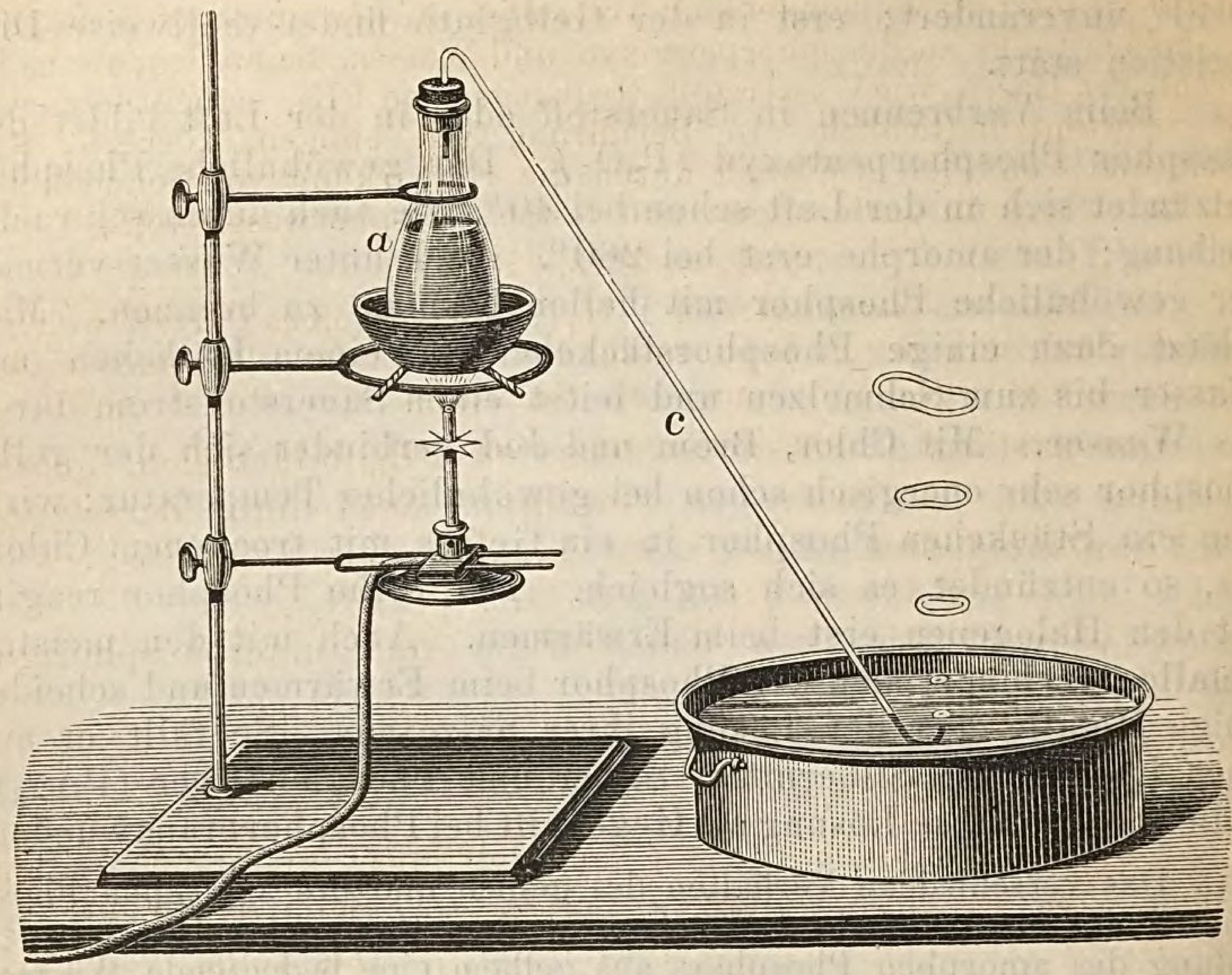


Fig. 73.

phorstückchen und erhitzt auf einer Lampe (Fig. 73). Nachdem die Gasentwickelung begonnen und die Luft im Kolbenhalse verdrängt ist, schliesst man den Kolben mit dem die Gasableitungsröhre haltenden Korke. Das andere Ende der Röhre taucht man in warmes Wasser, um eine Verstopfung derselben durch übergerissenen und in der Kälte erstarrenden Phosphor zu verhindern. Jede aus dem Wasser aufsteigende Gasblase entzündet sich an der Luft und bildet aufsteigende weisse Nebelringe.

Das so erhaltene Gas besteht aus gasförmigem Phosphortrihydür (PH_3) und Wasserstoff, welchem eine geringe Menge des flüssigen Körpers P_2H_4 beigemengt ist, dessen Gegenwart dem Gase die Selbstentzündlichkeit verleiht. Leitet man das Gas durch eine abgekühlte Röhre, so verdichtet sich in derselben der flüssige Phosphorwasserstoff P_2H_4 zu einer Flüssigkeit, und das entweichende Gas ist nicht mehr selbstentzündlich. Aehnlich lässt sich die flüssige Verbindung abscheiden, wenn man das Gas durch Alkohol oder Aether leitet, durch welche die flüssige Verbindung P_2H_4 absorbirt wird.

Der **flüssige Phosphorwasserstoff** P_2H_4, welcher durch Abkühlen aus dem selbstentzündlichen Gase abgeschieden wird, stellt eine farblose, in Wasser unlösliche, das Licht stark brechende Flüssigkeit dar, welche

bei 30° siedet. Er entzündet sich von selbst an der Luft und verbrennt mit hellem Licht zu Phosphorpentoxyd und Wasser. Seine Gegenwart in brennbaren Gasen, wie Wasserstoff, Grubengas und PH_3, ertheilt letzteren die Selbstentzündlichkeit. In Berührung mit einigen Körpern, wie Kohle und Schwefel, wie auch durch die Einwirkung von Sonnenlicht, zersetzt er sich in gasförmigen und festen Phosphorwasserstoff:

$$5P_2H_4 = 6PH_3 + P_4H_2.$$

Der **feste Phosphorwasserstoff** P_4H_2 (?) ist ein gelbes Pulver, welches sich bei 160° oder durch Stoss entzündet. Er bildet sich auch durch Zersetzung von Phosphorcalcium mit Salzsäure.

Der **gasförmige Phosphorwasserstoff** PH_3 bildet sich, ausser nach dem oben beschriebenen Verfahren, auch durch Zersetzung von Phosphorcalcium (P_2Ca_2) mit Wasser oder Salzsäure:

$$P_2Ca_3 + 6HCl = 3CaCl_2 + 2PH_3.$$

Ferner beim Glühen von phosphoriger und unterphosphoriger Säure (siehe diese):

$$\underset{\text{Phosphorige Säure}}{4PO_2H_3} = PH_3 + \underset{\text{Phosphorsäure.}}{3PO_4H_3}$$

Es ist ein farbloses Gas, von widrigem, knoblauchartigem Geruch, das in Alkohol etwas löslich ist. Seine Gasdichte beträgt 16,98 (H = 1) oder 1,176 (Luft = 1). Das reine, von P_2H_4 freie Gas, entzündet sich erst bei 100°. Oxydationsmittel machen es durch Bildung von P_2H_4 wieder selbstentzündlich. Es ist äusserst giftig. Durch Erhitzen und durch Einwirkung electrischer Funken zersetzt sich PH_3 in Phosphor und Wasserstoff. An der Luft angezündet brennt es mit hellleuchtender Flamme, unter Verbreitung weisser Nebel von Phosphorsäureanhydrid (P_2O_5):

$$2PH_3 + 4O_2 = 3H_2O + P_2O_5.$$

Mit Chlorgas gemengt explodirt er heftig, unter Bildung von Dreifach-Chlorphosphor und Chlorwasserstoff:

$$PH_3 + 3Cl_2 = PCl_3 + 3HCl.$$

Aehnlich dem Ammoniak, besitzt der gasförmige Phosphorwasserstoff basische Eigenschaften, jedoch nur sehr schwache. Er vereinigt sich mit Jod- und Bromwasserstoff zu krystallinischen, dem Chlorammonium ähnlichen Verbindungen:

$$PH_3 + HJ = PH_4J.$$

Mit HCl verbindet er sich erst bei —30 bis —35°, oder bei gewöhnlicher Temperatur unter dem Druck von 20 Atmosphären.

Die Gruppe PH_4, welche in diesen Verbindungen die Rolle eines Metalles spielt, wird analog dem Ammonium (Seite 133), Phosphonium genannt. Das **Jodphosphonium** PH_4J wird leichter durch Zersetzung von Phosphorjodür P_2J_4 mit einer geringen

Menge Wasser gewonnen, oder indem man zu gesättigter Jodwasserstoffsäure (22 Th.) gelben Phosphor (10 Th.) und nach einigen Stunden Jod (2 Th.) hinzufügt, wobei die Flüssigkeit zu einer festen Masse von Phosphoniumjodid und phosphoriger Säure erstarrt.

Das Jodphosphonium bildet farblose, diamantglänzende, würfelähnliche Rhomboëder und sublimirt schon bei gewöhnlicher Temperatur. Es raucht an der Luft und zersetzt sich mit Wasser in PH_3 und HJ. Mit Kalilauge zersetzt, giebt es ganz reines, nicht selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas:

$$PH_4J + KHO = KJ + PH_3 + H_2O.$$

Der Phosphorwasserstoff ist eine schwach exothermische Verbindung:

$$P \text{ gelber} + 3H = PH_3 + 11{,}6 \text{ Cal.}$$

In Folge dessen unterscheidet es sich in seinem Reactionsvermögen nur wenig von den ihn componirenden Elementen.

Molecularformel des Phosphorwasserstoffs; Atomgewicht des Phosphors. Die Analyse des gasförmigen Phosphorwasserstoffs zeigt, dass derselbe aus 1 Theile Wasserstoff und 10,32 Theilen Phosphor besteht. Wäre seine Molecularformel PH, so wäre das Atomgewicht des Phosphors = 10,32. Die volle Analogie des Phosphorwasserstoffs mit dem Ammoniak NH_3, wie überhaupt der Phosphorverbindungen mit den Stickstoffverbindungen, spricht indessen für die Formel PH_3. Das Atomgewicht des Phosphors ist daher 30,96 (= 3 × 10,32) und das Moleculargewicht des gasförmigen Phosphorwasserstoffs = 33,96

$$\begin{array}{ll} H_3 & = 3 \\ P & = 30{,}96 \\ \hline PH_3 & = 33{,}96. \end{array}$$

Diese Annahme wird durch die Gasdichte bestätigt. Entsprechend der Formel PH_3 müsste sie $33{,}96/_2 = 16{,}98$ sein, — was auch der directe Versuch ergiebt. Ferner folgt aus der Molecularformel PH_3, dass in 2 Volumen des Gases 3 Volume Wasserstoff enthalten sind:

$$\underset{\text{2 Volume}}{2PH_3} \text{ enthalten } \underset{\text{3 Volume}}{3H_2},$$

oder in 1 Volum sind $1^1/_2$ Volum Wasserstoff enthalten. In der That findet man, wenn man das Gas in einem Eudiometer mittelst electrischer Funken zersetzt, dass das Volum sich $1^1/_2$ mal vergrössert; das Gas besteht dann aus reinem Wasserstoff, während der Phosphor in festem Zustande ausgeschieden ist. Da das Phosphormolecül im Gaszustande aus 4 Atomen besteht (Seite 140), so würde der aus 2 Vol. PH_3 ausgeschiedene Phosphor (61,9 Theile) in Dampfform $^1/_2$ Volum erfüllen; demnach sind in 2 Vol. PH_3 3 Volume Wasserstoff und $^1/_2$ Volum Phosphordampf enthalten — oder molecular geschrieben:

$$\underset{\text{1 Vol.}}{P_4} + \underset{\text{6 Vol.}}{6H_2} = \underset{\text{4 Vol.}}{4PH_3}$$

Verbindungen des Phosphor mit den Halogenen.

Der Phosphor vereinigt sich direct mit den Halogenen zu Verbindungen der Formen PX_3 und PX_5, wo X ein Halogenatom bedeutet.

Phosphortrichlorid PCl_3 oder **Phosphorchlorür.** Man leitet trockenes Chlorgas über Phosphor, welcher in der Retorte D (Fig. 74) schwach erhitzt wird. Der Phosphor entzündet sich im Chlorstrom, verbindet sich zu Phosphortrichlorid, welches überdestillirt, und in der Vorlage E aufgefangen und verdichtet wird. Das Product wird durch nochmalige Destillation gereinigt. Das Phosphortrichlorid ist eine farblose, bei 74° siedende Flüssigkeit, von scharfem, eigenthümlichem Geruch; das specifische Gewicht

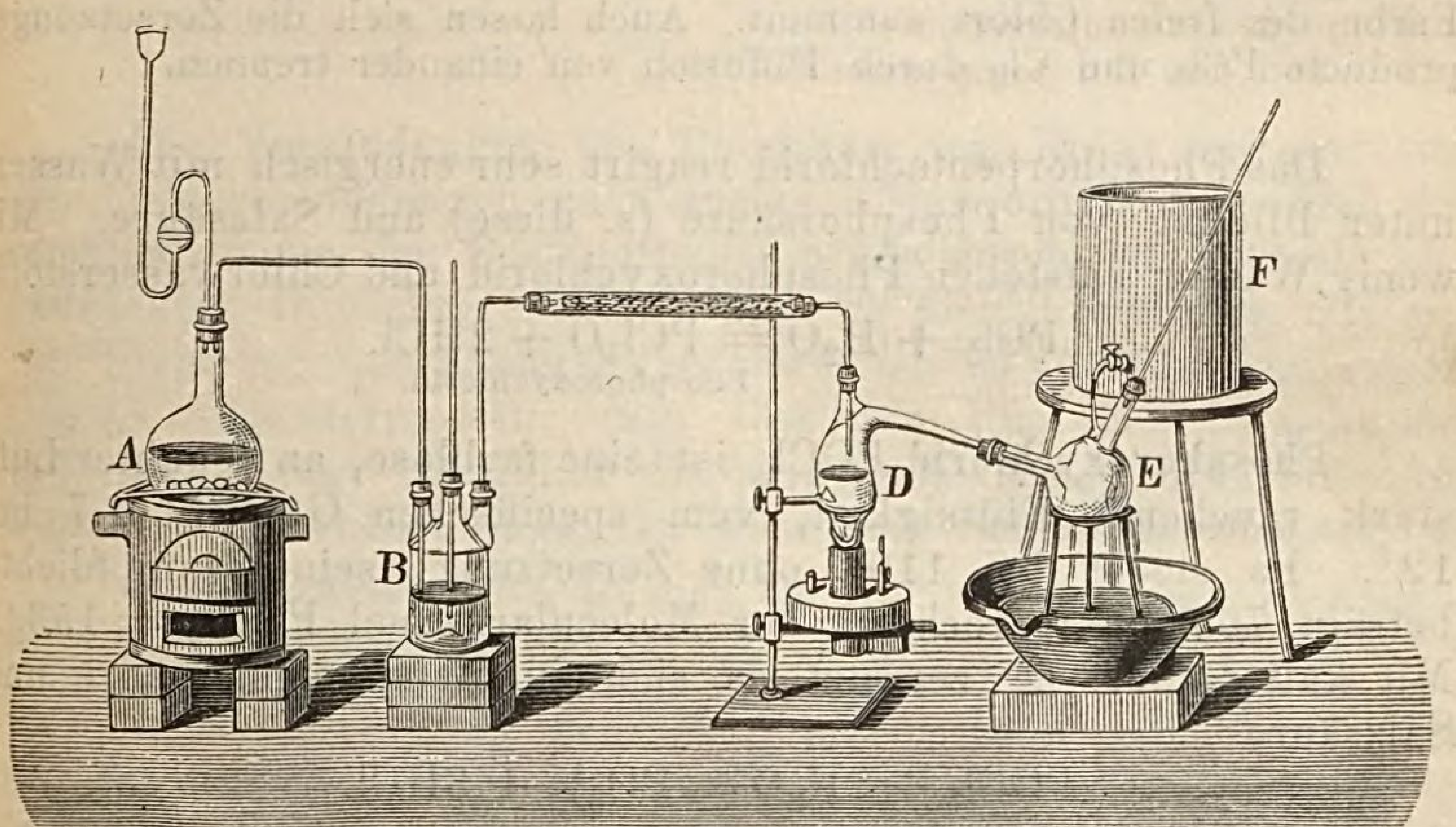


Fig. 74.

beträgt 1,616 bei 0°. Es raucht stark an feuchter Luft, indem es sich mit Wasser zu phosphoriger Säure und Salzsäure zersetzt:

$$PCl_3 + 3H_2O = H_3PO_3 + 3HCl.$$

Die Dampfdichte des Phosphortrichlorids beträgt 68,5 (H = 1) entsprechend der Molecularformel $PCl_3 = 137,0$.

Phosphorpentachlorid PCl_5, oder **Phosphorchlorid**, entsteht durch Einwirkung von überschüssigem Chlor auf das flüssige Phosphortrichlorid. Es ist ein fester, krystallinischer, gelblichweisser Körper, der an der Luft stark raucht und beim Erhitzen, ohne zu schmelzen, unter theilweiser Zersetzung in PCl_3 und Cl_2 sublimirt.

Bei niedrigen Temperaturen (in einer Atmosphäre von Chlor) ist die Dampfdichte des Pentachlorids = 103,9 gefunden worden, entsprechend der Molecularformel PCl_5 $\left(\frac{207,8}{2} = 103,9\right)$. Bei höheren Temperaturen nimmt die Dampfdichte beständig ab; es findet eine allmähliche Zersetzung — Dissociation (Seite 92) — der Molecüle PCl_5 in die Molecüle PCl_3 und Cl_2 statt. Bei 236° ist die Dissociation eine vollständige, und beträgt dann die Dampfdichte 51,9, d. h. der Dampf erfüllt ein doppelt so grosses Volum, als bei niedriger Temperatur. Es erklärt sich dies aus dem Zerfallen des PCl_5 in PCl_3 und Cl_2, wobei aus n Molecülen 2n Molecüle gebildet werden:

$$\underset{1\ \text{Volum}}{PCl_5} = \underset{1\ \text{Volum}}{PCl_3} + \underset{1\ \text{Volum.}}{Cl_2}$$

Dass in der That ein solches Zerfallen des Pentachlorids in Trichlorid und Chlor stattfindet, wird unter anderm dadurch bewiesen, dass der anfangs farblose Dampf allmählich mit steigender Temperatur die gelbe Farbe des freien Chlors annimmt. Auch lassen sich die Zersetzungsproducte PCl_3 und Cl_2 durch Diffusion von einander trennen.

Das Phosphorpentachlorid reagirt sehr energisch mit Wasser, unter Bildung von Phosphorsäure (s. diese) und Salzsäure. Mit wenig Wasser entstehen Phosphoroxychlorid und Chlorwasserstoff:

$$PCl_5 + H_2O = \underset{\text{Phosphoroxychlorid.}}{PCl_3O} + 2HCl.$$

Phosphoroxychlorid $POCl_3$ ist eine farblose, an feuchter Luft stark rauchende Flüssigkeit, vom specifischen Gewicht 1,7 bei 12°. Es siedet bei 110° ohne Zersetzung; seine Dampfdichte beträgt 76,5, entsprechend der Molecularformel $POCl_3$ = 153,0. Mit kaltem Wasser zersetzt es sich in Metaphosphorsäure und Salzsäure:

$$POCl_3 + 2H_2O = PO_3H + 3HCl.$$

Man gewinnt das Phosphoroxychlorid, indem man Phosphorpentachlorid mit wenig Wasser zersetzt (s. oben) oder an feuchter Luft allmählich zerfliessen lässt. Zweckmässiger erhält man es durch Destillation von Phosphorpentachlorid mit Phosphorsäureanhydrid:

$$3PCl_5 + P_2O_5 = 5POCl_3$$

oder mit krystallisirter Borsäure (5 Th. mit 1 Th.):

$$3PCl_5 + 2BO_3H_3 = 3POCl_3 + B_2O_3 + 6HCl.$$

Sehr bemerkenswerth ist die Bildung von Phosphoroxychlorid aus Phosphorchlorür durch directe Vereinigung mit Sauerstoff, wenn man durch letzteres ozonisirte Luft leitet:

$$PCl_3 + O_3 = PCl_3O + O_2.$$

In analoger Weise wirkt auch Kaliumchlorat (ClO_3K) sehr heftig auf Phosphorchlorür unter Bildung von Phosphoroxychlorid ein (Dervin):

$$3PCl_3 + ClO_3K = 3PCl_3O + KCl.$$

Analog dem Phosphoroxychlorid ist das

Phosphorsulfochlorid PCl_3S. Es entsteht durch Vereinigung von Phosphortrichlorid mit Schwefel beim Erhitzen auf 130°; ferner durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Schwefelwasserstoff oder einige Schwefelmetalle:

$$PCl_5 + H_2S = PCl_3S + 2HCl.$$

Es bildet eine farblose Flüssigkeit, vom specif. Gewicht 1,6, die bei 124° siedet. Es raucht an der Luft und zersetzt sich mit Wasser nach der Gleichung

$$PCl_3S + 4H_2O = PO_4H_3 + 3HCl + SH_2.$$

Die Verbindungen des Phosphors mit Brom und Jod sind den Chlorverbindungen ganz analog. Man erhält sie durch Zusammenbringen der Bestandtheile in den durch die Formeln ausgedrückten Gewichtsverhältnissen. Da die Vereinigung mit gelbem Phosphor eine äusserst energische ist, so verfährt man zweckmässig folgendermassen: man löst den Phosphor in Schwefelkohlenstoff, fügt allmählich die berechnete Menge Brom oder Jod hinzu und destillirt dann den flüchtigen Schwefelkohlenstoff ab.

Phosphortribromid PBr_3 ist eine bei 175° siedende, farblose Flüssigkeit, vom specifischen Gewicht 2,7. **Phosphorpentabromid** PBr_5, durch allmähliches Zufügen von 2Br zu PBr_3 zu erhalten, ist eine gelbe, krystallinische Substanz, die beim Erwärmen schmilzt und dann in PBr_3 und Br_2 zerfällt. Mit Wasser zersetzen sich beide Körper analog den Chlorverbindungen. **Phosphoroxybromid** $POBr_3$ ist eine farblose Krystallmasse, die bei 45° schmilzt und bei 195° siedet. **Phosphorchlorbromid** PCl_3Br_2 entsteht durch Vereinigung von PCl_3 mit Br_2 in der Kälte, und bildet eine gelbrothe Masse, die schon bei 35° C. in PCl_3 und Br_2 zerfällt.

Phosphortrijodid PJ_3 bildet rothe Krystalle, die bei 55° schmelzen und bei höherer Temperatur unter Zersetzung destilliren. Das sogenannte **Phosphorjodür** P_2J_4 (dem P_2H_4 entsprechend) krystallisirt in schönen, orangerothen Nadeln oder Prismen und schmilzt bei 110°. Seine Gasdichte ist bei 265° und 90,7 mm. Druck, entsprechend dem Moleculargewicht P_2J_4, zu 234 gefunden worden. Durch Einwirkung von wenig Wasser wird es in phosphorige Säure, PH_3 und HJ, (welche beide letzteren Körper Jodphosphonium PH_4J bilden), zersetzt (vgl. S. 143).

Besonders interessant ist das vor kurzem erhaltene

Phosphorpentafluorid PFl_5, welches durch Erwärmen von PCl_3 oder PCl_5 mit Arsentrifluorid $AsFl_3$ entsteht:

$$3PCl_5 + 5AsFl_3 = 3PFl_5 + 5AsCl_3.$$

Es ist ein farbloses, an feuchter Luft rauchendes Gas, das sich mit Wasser in Phosphorsäure und Fluorwasserstoff zersetzt. Die Gasdichte beträgt 63, entsprechend der Molecularformel $PFl_5 = 125,9$.

Es ist bemerkenswerth, dass, während das Phosphorpentajodid PJ_5 nicht erhalten werden konnte, die Beständigkeit der Verbindungen PBr_5, PCl_5, PFl_5, mit Abnahme der Atomgewichte der verbundenen Halogene, stufenweise zunimmt; das PFl_5 ist unzersetzt vergasbar.

Thermochemisches Verhalten. Während die Halogenverbindungen des Stickstoffs (ähnlich denen des Sauerstoffs) stark endothermisch sind, unter starker Wärmeabsorption gebildet werden und demgemäss leicht explosiv sind (s. S. 138), — stellen sich die Halogenverbindungen des Phosphors als exothermische dar. Die Wärmeentwickelung bei der Vereinigung von gelbem Phosphor (s. S. 141) mit Chlor entspricht den Symbolen:

$$(P,Cl_3) = 75,3 \quad (P,Cl_5) = 104,9 \quad (P,Cl_3,O) = 142,6.$$

Es zeigt sich hierin ein Uebergang zu den Halogenverbindungen der Metalle, welche alle exothermisch sind. Dem entsprechend nimmt auch (ähnlich wie bei den Metallen) die Bildungswärme der Bromide und Jodide successive ab:

$$(P,Br_3) = 42,6 \quad (P,J_3) = 10,9.$$

Die grosse Reactionsfähigkeit aller dieser Halogenverbindungen mit Wasser findet in der hierbei stattfindenden grossen Wärmeentwickelung Erklärung.

3. Arsen.

$$As = 74,9 \quad As_4 = 299,6 \quad \text{Dampfdichte } 149,8.$$

Das Arsen ist ein völliges Analogon des Phosphors, besitzt aber schon einen etwas metallischen Charakter. Im freien Zustande ist es metallähnlich.

Das Arsen (Arsenicum) findet sich in der Natur im freien Zustande gediegen vor (Scherbenkobalt); häufiger in Verbindung mit Schwefel (Realgar, Auripigment), mit Sauerstoff (Arsenikblüthe As_2O_3) und mit Metallen (Arsenikkies FeSAs, Glanzkobalt CoSAs). Zur Darstellung des Arsens erhitzt man Arsenikkies mit etwas Eisen, wobei freies Arsen sublimirt. Oder man erhitzt, nach der allgemeinen Methode zur Darstellung der Metalle aus ihren Oxyden, Arsentrioxyd (Arsenikblüthe) mit Kohle:

$$As_2O_3 + 3C = 2As + 3CO.$$

Das Arsen tritt in zwei Modificationen auf. Das krystallinische Arsen bildet den natürlichen Scherbenkobalt, und wird durch Sublimation von Arsen gewonnen. Es stellt eine grauweisse, mehr oder weniger metallglänzende, schuppig krystallinische Masse dar und kann in spitzen rhombischen Octaedern erhalten werden. Es besitzt das spec. Gewicht 5,7, ist spröde und lässt sich leicht pulvern. Das amorphe Arsen entsteht, wenn man Arsen in einer Glasröhre im Wasserstoffstrom sublimirt und durch Zersetzung von Arsenwasserstoff beim Erhitzen. Es ist schwarz und wenig glänzend und besitzt das specif. Gewicht 4,71. Beim Erhitzen auf 360^0 geht es unter Wärmeentwickelung in das krystallinische Arsen über.

Bei Luftabschluss unter gewöhnlichem Druck erhitzt, verdampft das Arsen in der dunklen Rothglühhitze (gegen 450^0), ohne vorher zu schmelzen. Unter starkem Druck, in einer zugeschmolzenen Röhre, vermag es zu schmelzen. Der Dampf hat eine citronengelbe Farbe. Die Dampfdichte beträgt 149,8 (H = 1), das Moleculargewicht daher 299,6; da das Atomgewicht des Arsens = 74,9 ist, so folgt daraus, dass das Gasmolecül des Arsens, ähnlich dem des Phosphors, aus 4 Atomen besteht (As_4 = 299,6 = 4 × 74,9). Erst in der Gelbgluth findet (ähnlich wie beim Phosphor) eine Abnahme der Dampfdichte statt.

An trockener Luft verändert sich das Arsen nicht. Beim Erhitzen an der Luft entzündet es sich schon gegen 180^0 und verbrennt mit bläulicher Flamme, unter Verbreitung eines knoblauchartigen Geruchs, zu Arsentrioxyd (As_2O_3). Es verbindet sich direct mit den meisten Elementen. Wirft man gepulvertes Arsen in Chlorgas, so entzündet es sich. Mit den Metallen vereinigt es sich zu Arsenmetallen.

Es ist bemerkenswerth, dass das Arsen, welches zur Stickstoffgruppe gehört und meistens ganz anders zusammengesetzte Verbindungen bildet als der Schwefel, in seinen Metallverbindungen dem Schwefel analog ist. So haben die Schwefel- und Arsenmetalle ähnliche Formeln, sind mit einander isomorph, und können in ihnen Schwefel und Arsen sich gegenseitig in atomistischen Verhältnissen ersetzen; z. B. FeS_2, $FeAs_2$, und Fe(SAs).

Verbindungen des Arsens mit Wasserstoff.

Arsenwasserstoff, AsH_3 = 77,9. Aehnlich dem Stickstoff und Phosphor, bildet das Arsen mit 3 Atomen Wasserstoff eine gas-

förmige Verbindung. Man erhält sie in reinem Zustande durch Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure auf eine Legirung von Zink mit Arsen:

$$As_2Zn_3 + 6HCl = 3ZnCl_2 + 2AsH_3.$$

Sie bildet sich ebenfalls bei der Einwirkung von nascirendem Wasserstoff (Zink und Schwefelsäure) auf viele Arsenverbindungen, wie z. B. Arsentrioxyd.

$$As_2O_3 + 6H_2 = 2AsH_3 + 3H_2O.$$

Der Arsenwasserstoff ist ein farbloses Gas, von starkem, knoblauchartigem Geruch und äusserst giftiger Wirkung, welches bei -40^0 sich zu einer Flüssigkeit condensirt. Seine Gasdichte beträgt 38,9 (H = 1) oder 2,69 (Luft = 1). Angezündet, brennt der Arsenwasserstoff mit bläulich weisser Flamme, unter Entwickelung weisser Dämpfe von Arsentrioxyd:

$$2AsH_3 + 3O_2 = As_2O_3 + 3H_2O.$$

Durch schwache Glühhitze, wie auch durch electrische Funken, wird er in Arsen und Wasserstoff zerlegt; leitet man das Gas durch eine erhitzte Glasröhre, so setzt sich das ausgeschiedene Arsen hinter der erhitzten Stelle als metallisch glänzender Ueberzug ab (Arsenspiegel). Hält man in die Flamme des Gases einen kalten Körper, wie z. B. einen Porzellanscherben, so setzt sich das durch die Hitze ausgeschiedene Arsen als schwarzer Anflug ab (Arsenflecken). In seinem chemischen Verhalten ist der Arsenwasserstoff dem PH_3 sehr ähnlich, er besitzt aber kaum mehr basische Eigenschaften und giebt mit den Halogenwasserstoffen keine Verbindungen.

Der Analyse nach besteht der Arsenwasserstoff aus 1 Gewichtstheil Wasserstoff und 24,97 Theilen Arsen. Wenn man ihm, seiner Analogie mit PH_3 wegen, die Formel AsH_3 zuschreibt, so ist das Atomgewicht des Arsen 74,9 ($= 3 \times 24,97$) und das Moleculargewicht AsH_3 = 77,9. Demnach muss seine Gasdichte $^{78}/_2 = 38,9$ betragen, was durch den Versuch bestätigt wird. Ferner folgt aus der Formel, dass in 2 Volumen AsH_3 3 Volume Wasserstoff enthalten sind:

$$\underset{\text{2 Volume}}{2AsH_3} \text{ enthalten } \underset{\text{3 Volume.}}{3H_2}$$

Man überzeugt sich davon leicht, wenn man das Gas in einem Eudiometer durch Durchleiten electrischer Funken zerlegt (vgl. S. 144).

Verfahren von Marsh zur Auffindung von Arsen. Die oben beschriebene Bildungsweise des Arsenwasserstoffs und seine charakteristischen Eigenschaften gestatten es, das Arsen in seinen Verbindungen sehr leicht auf folgende Weise nachzuweisen — eine Aufgabe, welche der Giftigkeit des Arsens wegen sehr wichtig ist. Man entwickelt in einer Flasche a (Fig. 75, S. 151)

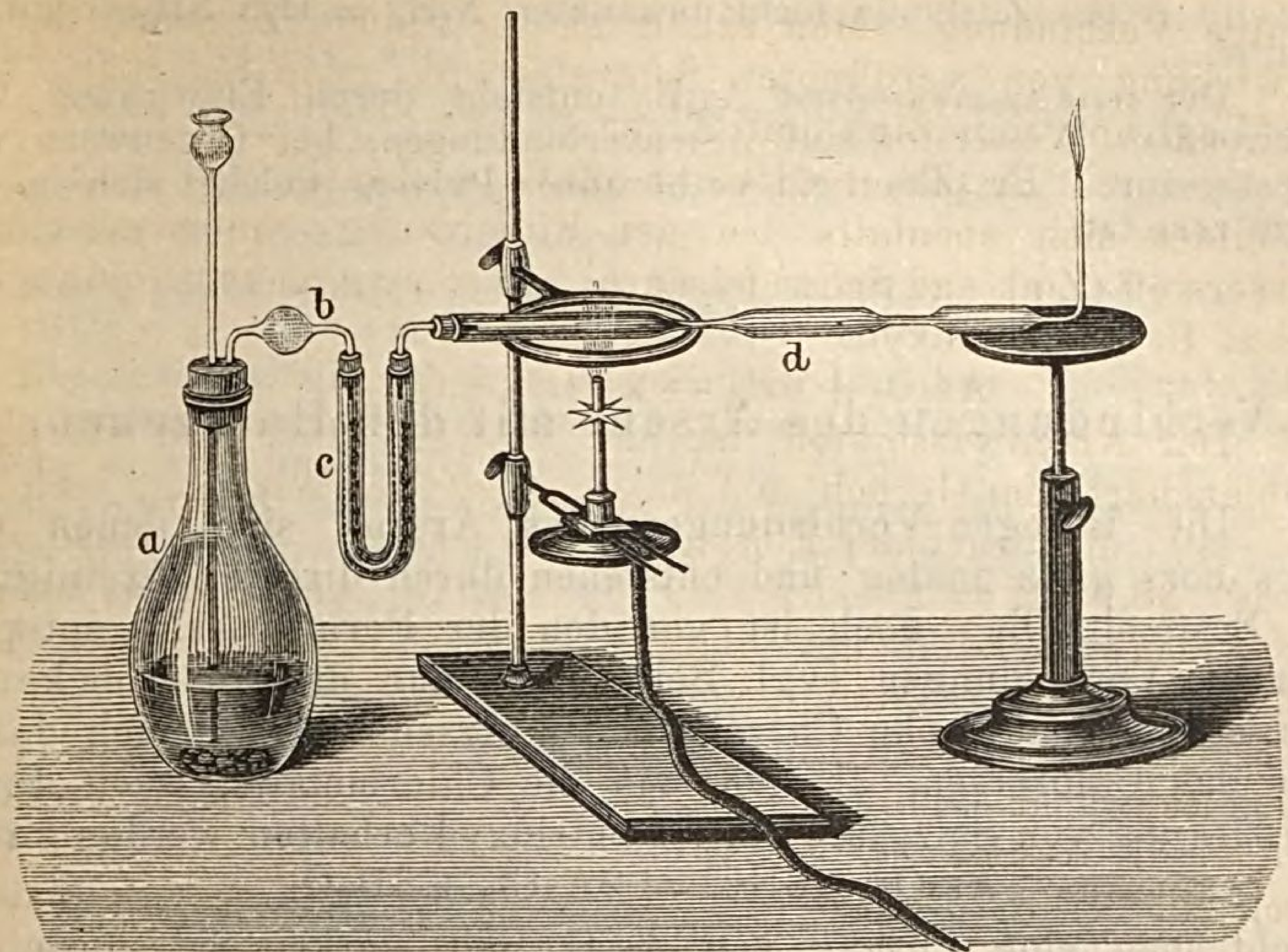


Fig. 75.

Wasserstoff durch Einwirkung verdünnter Schwefelsäure auf Zink und fügt dann durch die Trichterröhre die Lösung der auf Arsen zu prüfenden Substanz hinzu. Das entwickelte Gas, ein Gemenge von Wasserstoff und AsH_3, wird zunächst in der mit Chlorcalcium gefüllten Röhre c getrocknet und entweicht durch die schwer schmelzbare Glasröhre d, welche an mehreren Stellen durch Ausziehen verengt ist. Entzündet man den entweichenden Wasserstoff (nachdem vorher alle Luft aus dem Gefässe verdrängt ist — da sonst Knallgas vorhanden wäre), so brennt er, falls AsH_3 zugegen, mit bläulichweisser Flamme, unter Ausscheidung weisser Dämpfe. Hält man in die Flamme eine kalte Porzellanschale, so entstehen auf derselben dunkle Arsenflecke (siehe oben). Erhitzt man ferner die Röhre d (wie auf Fig. 75 angegeben), so bildet sich an der nächstliegenden Verengung ein Arsenspiegel. Nach diesem Verfahren lassen sich leicht die geringsten Spuren Arsen auffinden.

Ausser dem gew. Arsenwasserstoff AsH_3 wäre, entsprechend dem flüssigen und festen Phosphorwasserstoff (P_2H_4 und P_4H_2), die Existenz der Verbindungen As_2H_4 und As_4H_2 vorherzusehen. Erstere ist nicht bekannt; es existiren aber Derivate derselben, welche an Stelle von Wasserstoff Kohlenwasserstoffgruppen enthalten, wie das Kakodyl $As_2(CH_3)_4 = (CH_3)_2As\text{-}As(CH_3)_2$. Aehnliche Verbindungen bildet auch der Stickstoff, wie $(CH_3)_2N\text{-}NH_2$ und $(CH_3)HN\text{-}NH_2$, welche sich von

dem im freien Zustande nicht bekannten $N_2H_4 = H_2N\text{-}NH_2$ (Diamin) ableiten.

Der feste **Arsenwasserstoff** As_4H_2 entsteht durch Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf Arsenverbindungen, bei Gegenwart von Salpetersäure. Er bildet ein rothbraunes Pulver, welches sich in der Hitze zersetzt.

Verbindungen des Arsens mit den Halogenen.

Die Halogen-Verbindungen des Arsens sind denen des Phosphors ganz analog und entstehen durch directe Vereinigung der Bestandtheile; doch ist von den der Formel AsX_5 entsprechenden Verbindungen (vgl. Seite 145) nur das Jodid bekannt. Der schon metallische Charakter des Arsens äussert sich darin, dass das Chlorarsen, ähnlich wie die Chlormetalle, auch durch Einwirkung von Salzsäure auf Arsentrioxyd erhalten werden kann:

$$As_2O_3 + 6HCl = 2AsCl_3 + 3H_2O.$$

Kocht man eine Lösung von As_2O_3 mit starker Salzsäure, so entwickelt sich Chlorarsen.

Arsentrichlorid $AsCl_3$ ist eine farblose, ölige, an der Luft rauchende Flüssigkeit, vom specif. Gewicht 2,2. Sie erstarrt bei -30^0 und siedet bei 134^0. Die Dampfdichte beträgt 90,5 (H = 1), entsprechend der Molecularformel $AsCl_3 = 181,0$. In einer kleinen Menge Wasser löst sich das Trichlorid (ähnlich den Chlormetallen) unverändert auf; durch viel Wasser wird es in Arsentrioxyd und Salzsäure zersetzt:

$$2AsCl_3 + 3H_2O = As_2O_3 + 6HCl.$$

Arsentribromid $AsBr_3$ ist eine weisse krystallinische Masse, die bei 20^0 schmilzt und bei 220^0 siedet. **Arsentrijodid** AsJ_3 bildet rothe Krystalle. **Arsentrifluorid** $AsFl_3$ bildet eine an der Luft stark rauchende Flüssigkeit. Es entsteht durch Destillation von $AsCl_3$ oder As_2O_3 mit Fluorcalcium und Schwefelsäure. **Arsenpentajodid** AsJ_5 schmilzt bei 70^0 und ist in Wasser und Alkohol leicht löslich.

Thermochemisches Verhalten. Die Halogenverbindungen des Arsens sind gleich denen des Phosphors (s. S. 148) exothermische Verbindungen. Ihre Bildungswärmen entsprechen den Symbolen:

$$(As,Cl_3) = 71,4 \quad (As,Br_3) = 47,1 \quad (As,J_3) = 12,6,$$

woraus sich ihr chemisches Verhalten leicht ableiten lässt. So erklärt es sich aus der thermochemischen Gleichung, gemäss dem Satz der grössten Wärmeentwickelung (vgl. S. 60), dass Arsentrioxyd durch gas-

förmige oder concentrirte wässerige Salzsäure (s. oben) in Arsentrichlorid verwandelt wird:

$$\underset{154,6}{As_2O_3 \text{ fest}} + \underset{6 \times 22,0}{6HCl \text{ Gas}} = \underset{2 \times 71,4}{2AsCl_3} + \underset{3 \times 68,3.}{3H_2O} \ldots (+61,1 \text{ Cal.})$$

Dagegen ist bei Anwendung von verdünnter Salzsäure die Wärmetönung auf der rechten Seite negativ:

$$\underset{147,0}{As_2O_3 \text{ gelöst}} + \underset{6 \times 39,3}{6HCl \text{ gelöst}} = \underset{2 \times 71,4}{2AsCl_3} + \underset{3 \times 68,3}{3H_2O} \ldots (-35,1 \text{ Cal.})$$

Die Reaction verläuft daher in umgekehrter Richtung; verdünnte Salzsäure vermag Arsentrioxyd nicht in Arsentrichlorid zu verwandeln, sondern es wird umgekehrt Arsentrichlorid durch viel Wasser völlig in Arsentrioxyd und Salzsäure zersetzt. Die Richtung der Reaction hängt mithin von der Concentration der Lösung ab und wird durch die Lösungswärme beeinflusst (vgl. S. 61 u. 90).

4. Antimon.

Sb = 119,6.

Der metallische Charakter, der schon im Arsen zum Vorschein kam, äussert sich noch deutlicher beim Antimon, welches zu gleicher Zeit die volle Analogie mit den metalloiden Elementen Arsen und Phosphor beibehält. Seinen physikalischen Eigenschaften nach ist das Antimon schon ganz ein Metall.

Das Antimon (Stibium) findet sich in der Natur hauptsächlich in Verbindung mit Schwefel als Grauspiessglanzerz (Sb_2S_3), und kommt in Verbindung mit Schwefel und Metallen, fast stets von Arsen begleitet, in vielen Erzen vor. Zu seiner Darstellung wird Grauspiessglanzerz in Flammöfen geröstet, d. h. bei Luftzutritt erhitzt, wobei der Schwefel verbrennt und Antimontrioxyd hinterbleibt:

$$Sb_2S_3 + 9O = Sb_2O_3 + 3SO_2.$$

Das hinterbliebene Oxyd wird dann mit Kohle geglüht, wodurch es zu freiem Metall reducirt wird (allgemeines Verfahren zur Abscheidung der Metalle). Man kann auch das Antimon aus dem Schwefelantimon durch Erhitzen mit Eisen, welches sich mit dem Schwefel verbindet, abscheiden:

$$Sb_2S_3 + 3Fe = 2Sb + 3FeS.$$

Das so erhaltene käufliche rohe Antimon wird im Laboratorium in der Art gereinigt, dass man es mit etwas Salpeter schmilzt, wodurch beigemengtes Arsen, Schwefel und Blei entfernt werden. Chemisch reines Antimon erhält man durch Reduction von reinem Antimonoxyd.

Das Antimon ist ein silberweisses, stark glänzendes Metall, von blättrig-krystallinischer Structur; specif. Gewicht = 6,715. Es krystallisirt, wie das Arsen, in Rhomboëdern, ist sehr spröde und lässt sich leicht stossen. Es schmilzt bei 430° und destillirt in der Weissglühhitze. Bei gewöhnlicher Temperatur verändert es sich nicht an der Luft; beim Erhitzen verbrennt es mit bläulicher Flamme, unter Bildung weisser Dämpfe von Antimonoxyd (Sb_2O_3). Gleich dem Phosphor und Arsen, verbindet es sich direct mit den Halogenen; gepulvertes Antimon entzündet sich in Chlorgas. In Salzsäure ist es unlöslich, durch Salpetersäure wird es zu Antimonoxyd oxydirt.

Antimonwasserstoff SbH_3 bildet sich auf dieselbe Weise wie Arsenwasserstoff, ist letzterem sehr ähnlich, aber bis jetzt nur gemengt mit Wasserstoff erhalten worden. Es ist ein farbloses Gas, von eigenthümlichem Geruch, welches angezündet mit grünlich weisser Flamme brennt, unter Ausscheidung weisser Dämpfe von Antimonoxyd. Durch Glühhitze wird es in Antimon und Wasserstoff zersetzt. Im Apparate von Marsh (Fig. 75, S. 151) giebt es, ähnlich wie der Arsenwasserstoff, einen metallischen Antimonspiegel und Antimonflecke. Der Antimonspiegel unterscheidet sich vom Arsenspiegel durch seine schwarze Farbe, geringern Glanz, seine Unlöslichkeit in einer Lösung von Natriumhypochlorit (ClONa); ferner durch seine geringe Flüchtigkeit im Wasserstoffstrom.

Zersetzt man eine Lösung von $SbCl_3$ durch den galvanischen Strom, so scheidet sich metallisches Antimon aus, das mit Wasserstoff stark beladen ist und mit ihm eine legirungsartige Verbindung bildet. Leichter erhält man das Wasserstoff-Antimon, wenn man einen Antimonstab als negative Electrode bei der galvanischen Wasserzerlegung anwendet. Beim Erhitzen (wie auch beim Zerbrechen des Stabes) scheidet solches Antimon den Wasserstoff mit Explosion aus (vgl. Palladiumwasserstoff).

Verbindungen des Antimons mit den Halogenen.

Antimontrichlorid $SbCl_3$, oder Antimonchlorür, entsteht durch Einwirkung von Chlor auf Antimon oder Schwefelantimon (Sb_2S_3), oder leichter durch Lösen von Antimonoxyd oder Schwefelantimon in starker Salzsäure:

$$Sb_2S_3 + 6HCl = 2SbCl_3 + 3H_2S.$$

Die Lösung wird zur Trockne verdampft und der Rückstand destillirt,

Es ist eine farblose, blättrig krystallinische, weiche Masse

(*Butyrum Antimonii*), welche bei 73^0 schmilzt und bei 223^0 siedet. Die Dampfdichte beträgt 112,8 (H = 1), entsprechend der Molecularformel $SbCl_3$ = 225,7. An der Luft zieht das Antimonchlorür Wasser an und zerfliesst. In mit Salzsäure angesäuertem Wasser löst es sich unverändert. Durch viel Wasser wird es zersetzt; die Lösung trübt sich, und es scheidet sich ein weisses Pulver — Algarothpulver genannt — aus:

$$SbCl_3 + H_2O = SbOCl + 2HCl.$$

Die Zusammensetzung des Algarothpulvers ist, je nach den Bedingungen seiner Darstellung, verschieden und entspricht meist der Formel $2(SbOCl).Sb_2O_3$. Das reine **Antimonoxychlorid** SbOCl, durch Erhitzen von $SbCl_3$ mit Alkohol erhalten, bildet farblose Krystalle und wird durch Wasser unter Bildung von basischen Oxychloriden zersetzt.

Während die Metallchloride bei gew. Temperatur durch Wasser nicht zerlegt werden, zeigt sich in der leichten Zersetzbarkeit der Halogenverbindungen des Antimons der theilweise metalloïde Charakter desselben.

Antimonpentachlorid $SbCl_5$, oder Antimonchlorid, entsteht durch Einwirkung überschüssigen Chlors auf Antimon oder $SbCl_3$ und bildet eine gelbliche, an der Luft stark rauchende Flüssigkeit, welche in der Kälte krystallinisch erstarrt und bei —6^0 schmilzt. Beim Erhitzen zerfällt es theilweise, ähnlich wie PCl_5, in $SbCl_3$ und Cl_2:

$$\underset{\text{1 Volum}}{SbCl_5} = \underset{\text{1 Volum}}{SbCl_3} + \underset{\text{1 Volum.}}{Cl_2}$$

Durch Wasser wird das Pentachlorid in Pyroantimonsäure ($Sb_2O_7H_4$) und Salzsäure zerlegt.

Antimontribromid $SbBr_3$ ist ein weisser krystallinischer Körper, der bei 94^0 schmilzt und bei 270^0 destillirt. **Antimontrijodid** SbJ_3 ist ein rother Körper und krystallisirt in 3 verschiedenen Krystallformen. **Antimonpentajodid** SbJ_5 ist dunkelbraun und schmilzt gegen 78^0.

Von den Bildungswärmen der Halogenverbindungen des Antimons ist nur die des Trichlorides bekannt:

$$(Sb,Cl_3) = 91,4.$$

Die Zersetzbarkeit des Antimontrichlorides durch Wasser ist derjenigen des Arsenchlorides ganz analog (s. S. 152).

Zu der Gruppe: Stickstoff, Phosphor, Arsen und Antimon gehört noch das **Wismuth**, Bi = 207, welches ganz ähnlich constituirte Verbindungen bildet, wie $BiCl_3$, BiJ_3, BiOCl. Indessen überwiegt der metallische Charakter des Wismuths schon bedeu-

tend den metalloiden. So verbindet sich das Wismuth nicht mit Wasserstoff, und das Wismuthoxyd Bi_2O_3, welches dem säurebildenden Arsentrioxyd As_2O_3 ganz ähnlich zusammengesetzt ist, besitzt nur basische Eigenschaften. Wir werden daher das Wismuth und seine Verbindungen bei den Metallen betrachten.

Zusammenstellung der Elemente der Stickstoffgruppe.

Die hierher gehörenden Elemente: Stickstoff, Phosphor, Arsen, Antimon und Wismuth zeigen ähnliche graduelle Verschiedenheiten in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften, wie die Elemente der Chlor- und Sauerstoffgruppe — und zwar steht diese Gradation in enger Beziehung zu den Atomgewichten. Mit Erhöhung des Atomgewichtes condensirt sich die Substanz, verringert sich ihre Schmelzbarkeit und Flüchtigkeit und tritt der metallische Charakter immer mehr zum Vorschein:

	N	P	As	Sb
Atomgewicht	14,01	30,96	74,9	119,6
Specif. Gewicht	—	1,8 u. 2,1	4,7 u. 5,7	6,7
Schmelzpunkt	—	44^0	Rothglühhitze	
Dampfdichte	0,972	4,32	10,3	—

Mit Ausnahme des schon ganz metallischen Wismuths, bilden die Elemente dieser Gruppe mit 3 Atomen Wasserstoff gasförmige Verbindungen. Das Ammoniak NH_3 hat stark basische Eigenschaften und vereinigt sich mit allen Säuren zu Ammoniumsalzen; der Phosphorwasserstoff PH_3 verbindet sich bei gewöhnlicher Temperatur nur mit HBr und HJ zu salzartigen Verbindungen. AsH_3 und SbH_3 zeigen keine basischen Eigenschaften mehr. Es giebt jedoch Verbindungen des Arsens und Antimons, wie auch der beiden vorhergehenden Elemente, mit Kohlenwasserstoffgruppen (z. B. mit CH_3 und C_2H_5), welche den Wasserstoffverbindungen analog constituirt und sehr ähnlich sind. Diese Körper, wie $As(CH_3)_3$ und $Sb(CH_3)_3$, die in der organischen Chemie abgehandelt werden, haben basische Eigenschaften und bilden den Ammoniumsalzen ganz entsprechende Verbindungen.

Eine ähnliche Gradation wie die Wasserstoffverbindungen zeigen auch die Sauerstoffverbindungen dieser Elemente. Mit Erhöhung des Atomgewichts, entsprechend der Zunahme des metallischen Charakters, nehmen die Oxyde, welche bei den niedern Gliedern starke Säuren bilden, eine mehr basische Natur an.

Deutlicher zeigt sich die Gradation in dem thermochemischen Verhalten. Von den Wasserstoffverbindungen der Elemente dieser Gruppe sind nur die des Stickstoffs und Phosphors in thermischer Beziehung untersucht. Ihre Bildungswärmen sind (vgl. S. 134 u. 144):

$$(N,H_3) = 11,9 \quad (P,H_3) = 11,6.$$

Es ist sehr wahrscheinlich, dass bei den höheren Gliedern (ähnlich wie in der Gruppe der Halogene und des Sauerstoffs) die Bildungswärme successive abnimmt, entsprechend ihrer zunehmenden Zersetzbarkeit. Dagegen nimmt die Bildungswärme der Halogenverbindungen mit Erhöhung des Atomgewichtes und des metallischen Charakters successive zu:

$$(N,Cl_3) = -38,1 \quad (P,Cl_3) = 75,3 \quad (As,Cl_3) = 71,4 \quad (Sb,Cl_3) = 91,4.$$

Es zeigt sich hierin deutlich der Uebergang vom metalloiden zum metallischen Charakter.

Gruppe des Kohlenstoffs.

Zu dieser Gruppe gehören die beiden Metalloide Kohlenstoff und Silicium, und das Metall Zinn. Dieselben vereinigen sich mit je 4 Atomen Wasserstoff, resp. der Halogene.

1. Kohlenstoff.

$C = 11,97.$

Im freien Zustande findet sich der Kohlenstoff in der Natur als Diamant und Graphit. Er bildet den wesentlichsten Bestandtheil aller dem Thierreich und Pflanzenreich entstammenden, sogenannten organischen Substanzen und ist namentlich in den fossilen, durch langsame Verwesung von Pflanzenstoffen entstandenen Producten — im Torf, in der Braunkohle, der Steinkohle und im Anthracit — enthalten. In Verbindung mit Wasserstoff bildet er die sogenannten mineralischen Oele und Pecharten — das Steinöl oder Petroleum und den Asphalt. Ferner findet sich der Kohlenstoff als Kohlendioxyd (CO_2) in der Luft und bildet, in Form kohlensaurer Salze (als Marmor, Kalkstein, Dolomit), viele Mineralien und ganze Gebirgsformationen.

Der Kohlenstoff tritt in freiem Zustande in verschiedenen allotropischen Modificationen auf, welche man auf die drei Hauptvarietäten: Diamant, Graphit und amorphe Kohle zurückführen kann. In allen diesen Formen ist der Kohlenstoff ein fester, selbst bei den höchsten Temperaturen nicht schmelzbarer und nicht flüchtiger Körper, — was durch die Annahme erklärt wird, dass die Molecüle des freien Kohlenstoffs aus einer grossen Anzahl mit einander verbundener Atome des elementaren Kohlenstoffs zusammengesetzt sind (vgl. S. 108). Ihrem chemischen Verhalten nach sind alle Modificationen des Kohlenstoffs sehr beständig und wenig reactionsfähig. Beim Verbrennen bilden alle Kohlendioxydgas.

1) Der Diamant kommt in einigen Gegenden (in Indien, Brasilien, Süd-Afrika) im angeschwemmten Boden, seltener in Glimmerschiefer eingewachsen vor. Er besitzt starken Glanz, grosses Lichtbrechungsvermögen und von allen Körpern die grösste Härte. Krystallisirt in Formen des regulären Systems, meist in Rhombendodekaëdern, selten in Octaëdern. Gewöhnlich ist er ganz farblos und durchsichtig, zuweilen aber auch durch Beimengungen gefärbt. Sein spec. Gewicht beträgt 3,5. Nur bei der grössten Hitze, zwischen den Polen einer starken galvanischen Batterie, erweicht er etwas und verwandelt sich in eine graphitähnliche Masse. In Sauerstoffgas erhitzt, verbrennt er zu Kohlendioxydgas. Durch die Einwirkung eines Gemenges von Salpetersäure und Kaliumchlorat wird er fast gar nicht angegriffen.

2) Der Graphit ist durch seine Fähigkeit charakterisirt, beim Erhitzen mit einem Gemenge von Kaliumchlorat und Salpetersäure Graphitsäure zu bilden; durch alkalisches Kaliumpermanganat, oder wenn er als positive Electrode bei der Electrolyse alkalischer Lösungen angewandt wird, wird er, gleich der amorphen Kohle, zu Mellithsäure oxydirt. Er findet sich in den ältesten Gebirgsarten abgelagert vor, von vorzüglicher Qualität namentlich am Altai in Sibirien. Er kommt zuweilen krystallisirt in sechsseitigen Tafeln vor, meist aber als amorphe, grauschwarze, glänzende weiche Masse, welche zu Bleistiften verwandt wird. Sein specif. Gewicht beträgt 2,25. Er leitet gut die Wärme und Electricität. Er verändert sich nicht (bei Luftabschluss) selbst bei den höchsten Temperaturen; im Sauerstoffstrom erhitzt, verbrennt er meist schwieriger als der Diamant zu Kohlendioxyd, unter Rücklassung von 2—5 % Asche. Zur Reinigung der schlechteren, viele Beimengungen enthaltenden Graphitarten, werden sie in Pulverform mit Kaliumchlorat und Schwefelsäure erhitzt; das Produkt wird mit Wasser ausgewaschen und der Rückstand geglüht (Brody'scher Graphit).

Künstlich lässt sich der Graphit durch Schmelzen von amorpher Kohle mit Eisen erhalten; beim Erkalten des Eisens scheidet sich ein Theil des aufgelösten Kohlenstoffs in hexagonalen, glänzenden Blättchen aus.

3) Amorphe Kohle wird durch Verkohlung organischer (kohlenstoffhaltiger) Substanzen erhalten und findet sich fossil vor. Durch Ein-

wirkung von Salpetersäure und Kaliumchlorat wird sie schon in der Kälte in braune, in Wasser lösliche Körper verwandelt. Die reinste amorphe Kohle ist der Kienruss, welcher durch unvollständige Verbrennung sehr kohlenstoffreicher Harze und Oele (wie Terpentinöl) gewonnen wird. Die Gaskohle, auch metallische Kohle genannt, welche sich bei der Gasfabrikation in den glühenden Röhren absetzt, ist sehr hart, besitzt metallischen Glanz und leitet gut die Electricität, weshalb sie auch zu galvanischen Batterien benutzt wird. Die Coaks, durch Glühen von Steinkohlen erhalten, bilden eine zusammengesinterte Masse, die Wärme und Electricität gut leitet. Die Holzkohle ist sehr porös und besitzt die Fähigkeit viele Gase und Dämpfe zu absorbiren. So werden durch 1 Volum Holzkohle 90 Volum NH_3, 55 Volum H_2S, 9 Volum O_2 condensirt; bei 100^0 und unter der Luftpumpe werden die absorbirten Gase wieder frei. Ferner absorbirt die Holzkohle viele riechende Substanzen und Fäulnissstoffe und wird daher als Desinfectionsmittel angewandt. Die Thierkohle, durch Verkohlung thierischer Stoffe erhalten (Knochenkohle, Blutkohle), besitzt in hohem Grade die Fähigkeit, viele Farbstoffe ihren Lösungen zu entziehen und dient daher im Laboratorium und in der Technik zum Entfärben dunkler Lösungen.

Alle diese Kohlenarten enthalten, in geringerer oder grösserer Menge, Stickstoff, Wasserstoff und mineralische Substanzen, welche letzteren beim Verbrennen der Kohle in Form von Asche zurückbleiben. Durch Behandeln der Kohle mit Salzsäure lassen sich fast alle mineralischen Bestandtheile ausziehen.

Die fossilen Kohlenarten, Steinkohle, Braunkohle, Torf, sind die Produkte einer eigenthümlichen, langsamen Verwesung des Holzfaserstoffs, welcher hierbei allmählich Sauerstoff und Wasserstoff ausscheidet und sich an Kohlenstoff anreichert. Die Steinkohle enthält bis zu $90^0/_0$, die Braunkohle bis zu $70^0/_0$ Kohlenstoff. Die an Kohlenstoff reichste fossile Kohle, das letzte Product der Umwandlung, bildet der Anthracit, der alle organische Structur verloren hat und 96—$98^0/_0$ Kohlenstoff enthält.

Verbindungen des Kohlenstoffs mit Wasserstoff.

Der Kohlenstoff bildet mit dem Wasserstoff eine unbegrenzte Menge von Verbindungen, in welche auch alle anderen Elemente, namentlich Sauerstoff und Stickstoff eintreten können. Diese Kohlenstoffverbindungen sind organische Verbindungen genannt worden, weil sie früher ausschliesslich aus den Pflanzen- und Thierorganismen gewonnen wurden, und man der Ansicht war, dass dieselben unter dem Einfluss anderer Kräfte entständen, als die mineralischen Substanzen. Gegenwärtig stellt man die meisten Kohlenstoffverbindungen künstlich aus den Elementen nach einfachen synthetischen Methoden dar; wir wissen, dass

dieselben sich nicht wesentlich von den mineralischen Substanzen unterscheiden. Es müsste daher die Beschreibung der Kohlenstoffverbindungen in das allgemeine System der chemischen Körper eingereiht werden. Indessen ist das, ohne die Uebersichtlichkeit einer todten Systematik zu opfern, nicht gut ausführbar. Die Kohlenstoffverbindungen sind so zahlreich und besitzen so manche Eigenthümlichkeiten, dass es aus praktischen Gründen geboten erscheint, sie getrennt von den anderen Verbindungen in einem besonderen Theile der Chemie abzuhandeln, welchen man, dem alten Brauche nach, organische Chemie nennt. Im Gegensatz hierzu bezeichnet man die Chemie aller anderen Körper als anorganische Chemie. Es werden daher hier nur die einfachsten Kohlenstoffverbindungen betrachtet werden.

Die directe Vereinigung von Kohlenstoff und Wasserstoff findet nur unter dem Einflusse eines electrischen Flammenbogens statt, wobei Acetylen (C_2H_2) gebildet wird. Alle anderen Kohlenwasserstoff-Verbindungen werden indirect nach verschiedenen Methoden erhalten.

Methan oder **Grubengas** CH_4. Dieser einfachste, nur 1 Atom Kohlenstoff enthaltende Kohlenwasserstoff bildet sich bei der Fäulniss organischer Substanzen unter Wasser (in Sümpfen und in Kohlenbergwerken) und scheidet sich in manchen Gegenden in grossen Mengen aus der Erde aus (so bei Baku am Caspischen Meere). Synthetisch entsteht er, unter Anderem, beim Ueberleiten der Dämpfe von Schwefelkohlenstoff und Schwefelwasserstoff über glühende Kupferspähne:

$$CS_2 + 2H_2S + 8Cu = 4Cu_2S + CH_4.$$

Zu seiner Darstellung erhitzt man ein Gemenge von essigsaurem Natrium mit Aetznatron:

$$C_2H_3NaO_2 + NaOH = CH_4 + CO_3Na_2.$$

Das Methan oder Grubengas ist ein farbloses, geruchloses, in Wasser unlösliches Gas. Angezündet brennt es mit schwach leuchtender Flamme. Mit 2 Volumen Sauerstoff (oder 10 Volumen Luft) giebt es ein heftig explodirendes Gemenge (schlagende Wetter in Kohlengruben):

$$\underset{\text{1 Volum}}{CH_4} + \underset{\text{2 Volume}}{2O_2} = \underset{\text{1 Volum}}{CO_2} + \underset{\text{2 Volume.}}{2H_2O.}$$

Molecularformel des Methans. Atomgewicht des Kohlenstoffs. Die quantitative Analyse des Methans ergiebt, dass in dem-

selben auf 1 Theil Wasserstoff 2,99 Theile Kohlenstoff enthalten sind. Wäre die Formel des Methans CH (analog der des Chlorwasserstoff), so wäre das Atomgewicht des Kohlenstoffs = 2,99. Entspräche sie der Formel des Wassers (OH_2), so wäre C = 5,98 u. s. w. (vgl. S. 97):

$H = 1$	$2H = 2$	$3H = 3$	$4H = 4$
$C = 2,99$	$C = 5,98$	$C = 8,98$	$C = 11,97$
$CH = 3,99$	$CH_2 = 7,98$	$CH_3 = 11,97$	$CH_4 = 15,97$.

Die Analyse giebt hier, wie in den früheren Fällen, keine Entscheidung. Dagegen lässt sich das Moleculargewicht des Methans, nach dem Gesetz von Avogadro, leicht aus der Gasdichte erschliessen. Die Gasdichte beträgt 7,98 (H = 1), daher das Moleculargewicht des Methans = 15,97. In 15,97 Gewichtstheilen des Methans sind 4 Gewichtstheile, also 4 Atome Wasserstoff und 11,97 Theile Kohlenstoff enthalten. Das Atomgewicht des Kohlenstoffs ist daher (unter der Annahme, dass im Methan nur 1 Atom Kohlenstoff enthalten) = 11,97.

4 Atome Wasserstoff	H_4	= 4
1 Atom Kohlenstoff	C	= 11,97
1 Molecül Methan	CH_4	= 15,97.

Dass in der That das Atomgewicht des Kohlenstoffs = 11,97 ist, wird dadurch bestätigt, dass von allen den unzähligen Kohlenstoffverbindungen keine im Molecül weniger als 11,97 Gewichtstheile Kohlenstoff enthält; mit Sicherheit ergiebt es sich aus dem periodischen System der Elemente (vergl. S. 75).

Aus der Formel CH_4 folgt, dass in 1 Volum Methangas das doppelte Volum Wasserstoff enthalten ist:

$$\underset{\text{1 Volum}}{CH_4} \text{ enthält } \underset{\text{2 Volume.}}{2H_2}$$

Es lässt sich das indirect durch eine Verbrennung des Methans mit Sauerstoff im Eudiometer nachweisen (vgl. S. 124). 4 Atome Wasserstoff geben 2 Molecüle Wasser, 1 Atom Kohlenstoff giebt 1 Molecül CO_2. Die Volumverhältnisse bei der Verbrennung von CH_4 in Sauerstoff werden daher durch folgende Gleichung ausgedrückt.

$$\underset{\text{1 Volum}}{CH_4} + \underset{\text{2 Volume}}{2O_2} = \underset{\text{1 Volum}}{CO_2} + \underset{\text{2 Volume.}}{2H_2O}$$

In 2 Volumen Wasserdampf sind 2 Volume Wasserstoff enthalten, daher in 1 Volum CH_4 2 Volume H_2. Das Ergebniss der eudiometrischen Analyse bestätigt diese Schlüsse.

Aethan oder **Aethylwasserstoff** C_2H_6 bildet sich, unter Anderm, bei der Einwirkung von Wasserstoff im Entstehungszustande auf Chloraethyl: $C_2H_5Cl + H_2 = C_2H_6 + HCl$, oder bei der Einwirkung von Kalium oder Natrium auf Jodmethyl CH_3J:

$$2CH_3J + Na_2 = C_2H_6 + 2NaJ.$$

Es ist ein farbloses, in Wasser unlösliches Gas, welches angezündet mit schwach leuchtender Flamme brennt. Seine Gasdichte

beträgt 14,97 (H = 1), oder 1,037 (Luft = 1), entsprechend der Molecularformel C_2H_6 = 29,94.

Ausser dem Methan (CH_4) und Aethan (C_2H_6) existirt noch eine ganze Reihe von Kohlenwasserstoffen von der allgemeinen Formel C_nH_{2n+2} (z. B. C_3H_8, C_4H_{10}, C_5H_{12}), in welcher jedes Glied sich vom vorhergehenden und nächstfolgenden um 1C und 2H (CH_2) unterscheidet. Die zu einer solchen Reihe gehörenden, in ihrem chemischen Verhalten sehr ähnlichen Körper werden Homologe genannt. Ausser dieser Reihe von Kohlenwasserstoffen, welche gesättigte oder Grenzkohlenwasserstoffe genannt werden, existiren noch andere Reihen mit geringerem Wasserstoffgehalt, welche durch Wasserstoffaddition in die gesättigten übergehen können und daher ungesättigte heissen. Die erste ungesättigte Reihe ist nach der Formel C_nH_{2n}, die zweite nach der Formel C_nH_{2n-2} zusammengesetzt, u. s. w. Das niedrigste Glied der Reihe C_nH_{2n} ist das Aethylen oder ölbildende Gas — vgl. chemische Structur Seite 183.

Aethylen oder **ölbildendes Gas** C_2H_4 bildet sich bei der trockenen Destillation von Holz, Steinkohle und vielen Kohlenstoffverbindungen, und ist daher im Leuchtgas enthalten. Man erhält es am leichtesten durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Alkohol, wobei die Schwefelsäure dem Alkohol die Elemente des Wassers entzieht:

$$\underset{\text{Alkohol}}{C_2H_6O} - H_2O = \underset{\text{Aethylen.}}{C_2H_4}$$

Das Aethylen ist ein farbloses Gas, von schwachem, ätherischem Geruch. Die Gasdichte beträgt 13,97 (H = 1) oder 0,969 (Luft = 1) — entsprechend der Molecularformel C_2H_4 = 27,94. Seine kritische Temperatur liegt bei $+9,2^0$, der kritische Druck bei 58 Atmosphären. Das flüssige Aethylen siedet unter dem Druck von einer Atmosphäre bei -102^0, im Vacuum bei -150^0. Da es hierbei nicht erstarrt, so eignet es sich sehr zur Verflüssigung anderer Gase (s. Seite 38). Es brennt mit hell leuchtender Flamme, indem es zuerst in Grubengas und freie Kohle zersetzt wird:

$$C_2H_4 = CH_4 + C.$$

Das gebildete Grubengas verbrennt zuerst und erhitzt dabei die in der Flamme ausgeschiedenen Kohlentheilchen zum Glühen; letztere verbrennen dann zu Kohlensäure (CO_2).

Als ungesättigte Verbindung vereinigt sich das Aethylen direct mit 2 Atomen Chlor und Brom:

$$C_2H_4 + Cl_2 = C_2H_4Cl_2.$$

Die entstehenden Körper $C_2H_4Cl_2$ und $C_2H_4Br_2$ sind ölartige Flüssigkeiten; daher auch der Name ölbildendes Gas für Aethylen.

Das niedrigste Glied der zweiten ungesättigten Reihe ist das Acetylen C_2H_2.

Acetylen C_2H_2 bildet sich bei der trockenen Destillation vieler Kohlenstoffverbindungen und ist im Leuchtgas enthalten, dessen eigenthümlichen, penetranten Geruch es bedingt. Seine Gasdichte beträgt 12,97 ($H = 1$), entsprechend der Formel $C_2H_2 = 25{,}94$. Es verbindet sich direct mit 2 und 4 Atomen Chlor und Brom.

Die oben betrachteten 3 Kohlenwasserstoffe Methan (CH_4), Aethylen (C_2H_4) und, in geringer Menge, Acetylen (C_2H_2) bilden zugleich mit Wasserstoff und Kohlenoxydgas (CO) das gewöhnliche Leuchtgas, welches durch trockene Destillation von Steinkohlen, Braunkohlen oder Holz erhalten wird. Die Leuchtkraft desselben wird durch seinen Gehalt an Aethylen und Acetylen (und deren Homologen) bedingt.

Die Natur der Flamme.

Wir wissen schon, dass jede chemische Vereinigung, welche in einem gasförmigen Mittel stattfindet und von Lichtentwickelung begleitet ist, Verbrennung genannt wird. Hierbei bemerkt man, dass einige Körper, wie Schwefel und Phosphor, beim Verbrennen in der Luft oder in anderen Gasen eine Flamme geben. Es sind das solche Körper, welche bei der Verbrennungstemperatur sich in Gase oder Dämpfe verwandeln. Kohle brennt ohne Flamme, nur unter Glühen, weil sie nicht flüchtig ist. Die Kohlenstoffverbindungen, Holz, Steinkohle, Talg, sind zwar selbst nicht flüchtig, brennen aber mit Flamme, weil sie unter dem Einflusse der Hitze brennbare Gase entwickeln. Die Flamme ist daher weiter nichts, als ein verbrennendes, zum Glühen erhitztes Gas. Wir wissen ferner, dass die Brennbarkeit nur eine relative Erscheinung ist: wenn Wasserstoff in Sauerstoff und Chlorgas brennt, so brennen umgekehrt Sauerstoff und Chlor in Wasserstoff (S. 48). Leuchtgas brennt in der Luft, es brennt daher auch Luft (ihr Sauerstoff) in Leuchtgas. Es kann das in derselben Weise demonstrirt werden, wie beim Chlor und Wasserstoff.

Sehr anschaulich lässt sich die relative Brennbarkeit und die sog. Umkehr der Flammen mittelst folgender Vorrichtung darstellen. Ein gewöhnlicher Lampencylinder (Fig. 76, S. 164) ist an seinem untern Ende mittelst eines Korkes verschliessbar, durch welchen zwei Röhren führen; die engere, an ihrem Ende etwas ausgezogene Glasröhre a ist mit der Gasleitung verbunden, die andere Röhre b (am besten ein Korkbohrer) ist etwa 5 Mm. weit und communicirt mit der Luft. Man entzündet nun das aus der Röhre a strömende Gas und stülpt über die

nicht zu grosse Flamme den Lampencylinder; sie brennt alsdann ruhig weiter, indem durch das weite Rohr b genügend Luft eintritt. Verstärkt man aber den Gaszufluss, so vergrössert sich die Flamme, der Cylinder füllt sich immer mehr mit Leuchtgas, während die Luft verdrängt wird; alsdann verlischt die Leuchtgasflamme und es erscheint an dem weitern Rohre b eine Luftflamme, indem die eintretende Luft in der Leuchtgasatmosphäre weiter brennt. Das aus der obern Cylinderöffnung austretende überschüssige Leuchtgas lässt sich entzünden, und man hat dann oben eine Leuchtgasflamme, im Innern des Cylinders aber eine Luftflamme. Verringert man nun wieder den Leuchtgaszufluss, so breitet sich die Luftflamme aus, tritt zur Ausflussöffnung des Rohres a über, und es erscheint an letzterer wieder die Leuchtgasflamme, während zugleich die Flamme an der obern Cylinderöffnung erlischt. In dieser Weise lässt sich der Umkehrprocess der Flammen beliebig wiederholen. Dass in der Luftflamme Luft zur Verbrennung gelangt, lässt sich deutlich nachweisen, wenn man ein aus der engen Glasröher c brennendes Leuchtgasflämmchen durch das weite Metallrohr b einführt; das Flämmchen brennt dann im Innern der Luftflamme ruhig weiter, verlischt aber, wenn es höher in die Leuchtgasatmosphäre geführt wird.

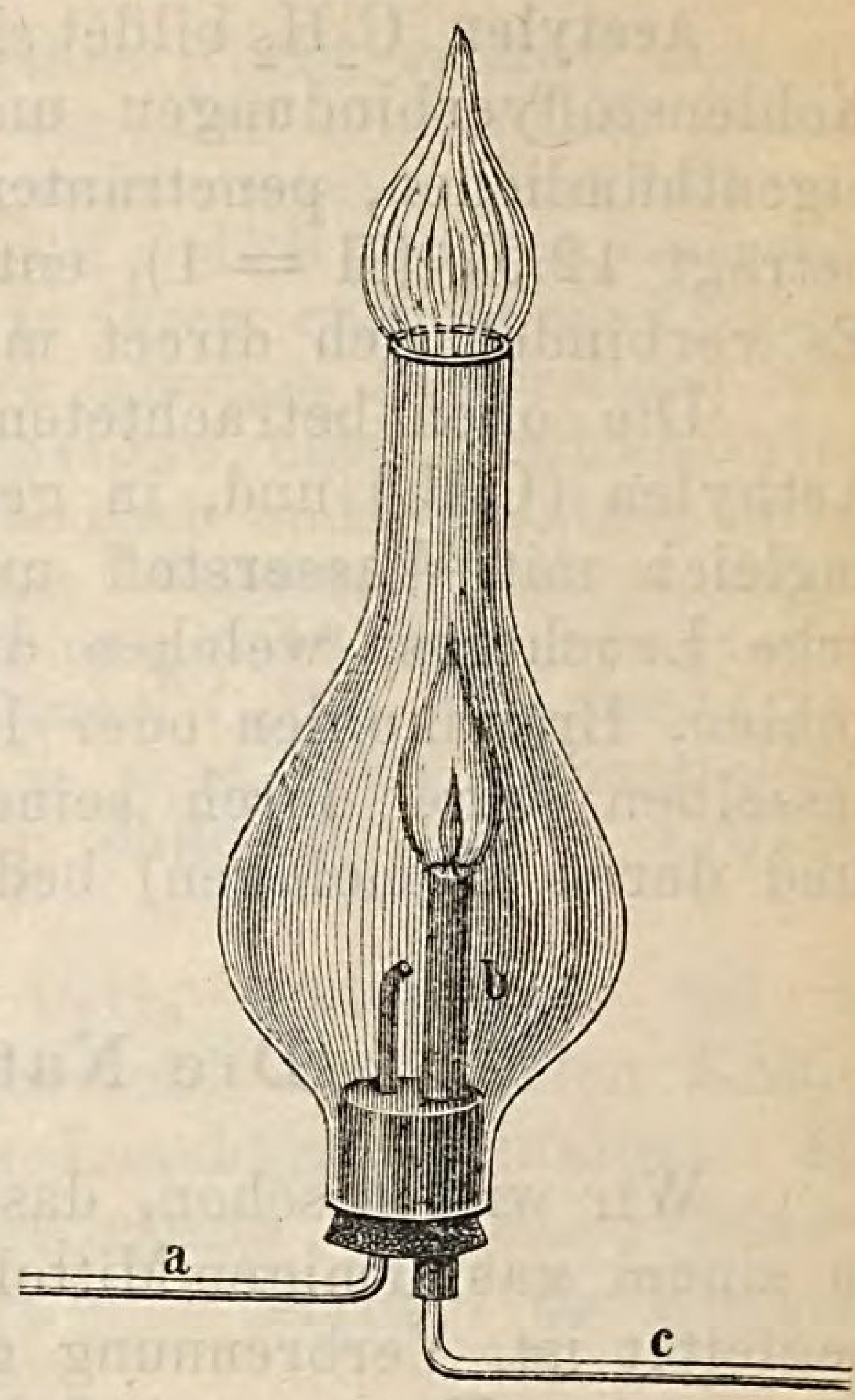


Fig. 76.

Gewöhnlich nennt man nur solche Körper brennbar, die, weil sie sich mit Sauerstoff zu verbinden vermögen, in einer Sauerstoff- oder Luftatmosphäre brennen. Denken wir uns aber eine Wasserstoff- oder Leuchtgasatmosphäre, so müssen in einer solchen Sauerstoff-reiche Körper brennbar sein. In der That brennen chlorsaure und salpetersaure Salze etc. in einer Leuchtgasatmosphäre unter Bildung einer Sauerstoffflamme. Es lässt sich das leicht in folgender Weise demonstriren. Ein Argand-Lampencylinder (Fig. 77) ist an seinem untern Ende durch einen Kork verschlossen, welcher ein Gasleitungsrohr trägt. Das am obern Ende durch die Oeffnung des Blechdeckels a austretende Gas wird entzündet. Man bringt nun die Substanz (chlorsaures Kalium oder Baryum etc.) mittelst eines gestielten eisernen Löffelchens in die Flamme, erhitzt sie bis zur Zersetzungstemperatur (Entwickelung von Sauerstoff) und senkt dann das Löffelchen durch die Oeffnung in die Gasatmosphäre. Die Substanz verbrennt

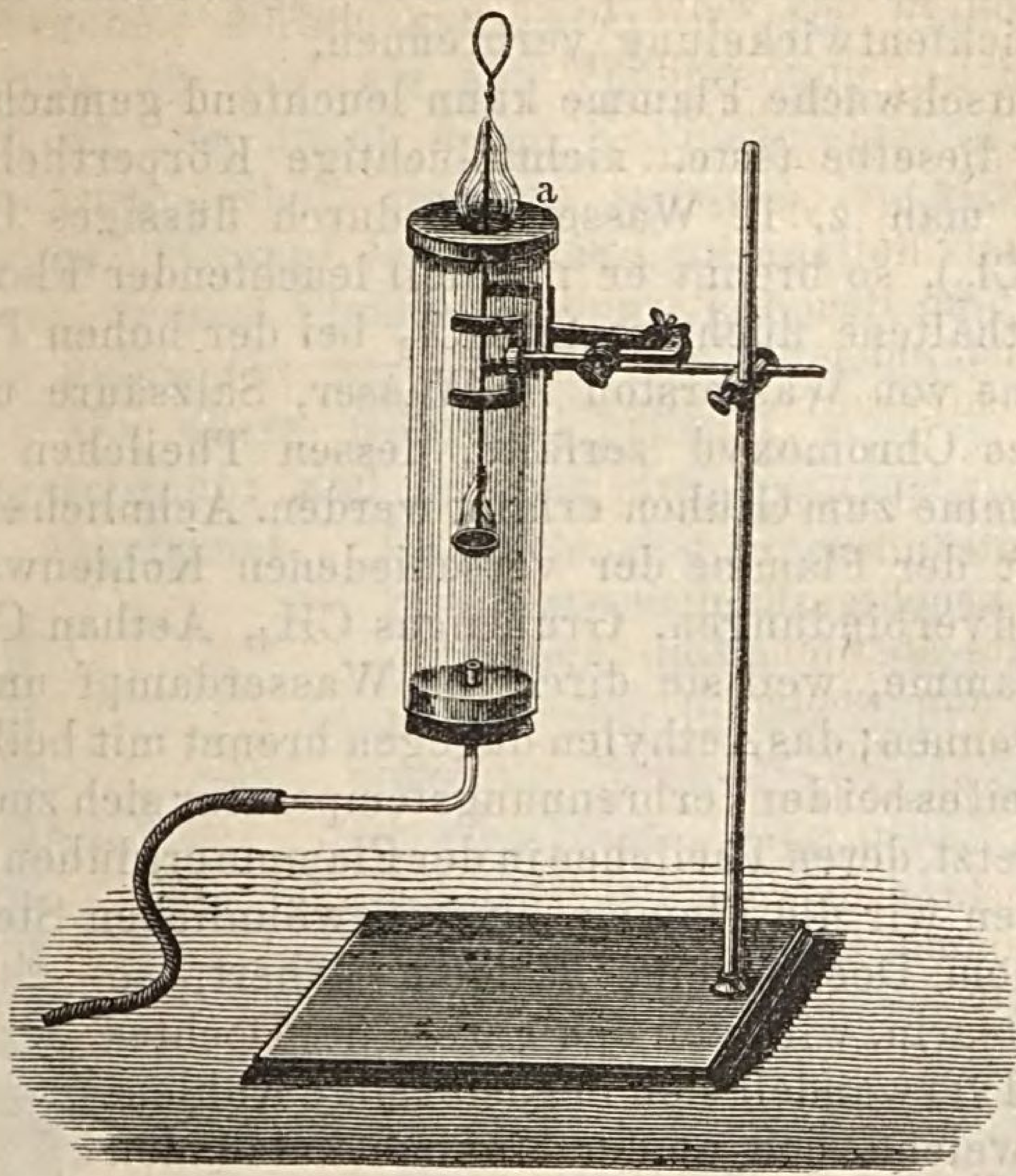


Fig. 77.

dann mit starker Lichtentwickelung, indem die entstehende Sauerstoffflamme durch die verdampfenden und reducirten Metallsalze lebhaft gefärbt wird.

Die Helligkeit oder Leuchtkraft einer Flamme wird durch die Natur der in ihr enthaltenen Substanzen, ferner durch ihre Temperatur und Dichte bedingt. Glühende Gase, namentlich in verdünntem Zustande, leuchten an und für sich nur sehr schwach. So brennen Wasserstoff, Ammoniak, Grubengas mit blasser Flamme. Auch Schwefel verbrennt an der Luft mit wenig leuchtender Flamme. Lässt man dagegen Schwefel, Phosphorwasserstoff in reinem Sauerstoff, oder Arsen und Antimon in Chlorgas brennen, so findet eine intensive Lichtentwickelung statt. Es beruht das darauf, dass die Flamme nicht durch den Stickstoff der Luft verdünnt wird, daher condensirter ist, eine höhere Temperatur entwickelt und die Verbrennungsprodukte (SO_2, P_2O_5, PCl_3) oder die verdampfenden Substanzen in dem engeren Raum nicht sofort vergast werden. Dass die Dichte der Flammengase auf die Leuchtkraft von wesentlichem Einfluss ist, wird dadurch erwiesen, dass

auch Wasserstoff mit Sauerstoff, auf einen engen Raum comprimirt, mit starker Lichtentwickelung verbrennen.

Eine lichtschwache Flamme kann leuchtend gemacht werden, wenn man in dieselbe feste, nicht flüchtige Körpertheilchen einführt. Leitet man z. B. Wasserstoff durch flüssiges Chromoxychlorid (CrO_2Cl_2), so brennt er mit hell leuchtender Flamme, weil das in ihm enthaltene flüchtige CrO_2Cl_2 bei der hohen Temperatur unter Aufnahme von Wasserstoff in Wasser, Salzsäure und festes, nicht flüchtiges Chromoxyd zerfällt, dessen Theilchen durch die Wasserstoffflamme zum Glühen erhitzt werden. Aehnlich erklärt sich die Leuchtkraft der Flamme der verschiedenen Kohlenwasserstoffe und Kohlenstoffverbindungen. Grubengas CH_4, Aethan C_2H_6 geben eine blasse Flamme, weil sie direct zu Wasserdampf und Kohlensäuregas verbrennen; das Aethylen dagegen brennt mit hell leuchtender Flamme, weil es bei der Verbrennungstemperatur sich zuerst in CH_4 und Kohle zersetzt, deren Theilchen in der Flamme erglühen (s. S. 162).

Betrachten wir die Flamme einer gewöhnlichen Stearinkerze. Wenn man dem Dochte eine Flamme nähert, so schmilzt das Stearin, wird von den Fasern des Dochtes aufgesogen und verwandelt sich in gasförmige Kohlenwasserstoffe, welche sich an der Flamme entzünden und bei der chemischen Vereinigung mit dem Sauerstoff der Luft die Flamme bilden. In dieser Flamme kann man drei verschiedene Kegelzonen unterscheiden. Im inneren, nicht sichtbaren Kegel *a* (Fig. 78) sind unveränderte Gase enthalten, die wegen Mangel an Luftzutritt nicht verbrennen können. Führt man in diesen Kegel das untere Ende einer dünnen Glasröhre ein, so steigen die Gase in der Röhre in die Höhe und können an deren oberem Ende entzündet werden. Im mittleren, hell leuchtenden Kegel *f e g* geht eine partielle Verbrennung der Gase vor sich. Das Aethylen (C_2H_4) zerfällt hier in CH_4 und C; ersteres verbrennt vollständig, während die Kohle zur Weissgluth erhitzt wird, da zu ihrer Verbrennung nicht genug Sauerstoff vorhanden ist. Die Gegenwart von Kohlentheilchen im leuchtenden Kegel lässt sich leicht dadurch nachweisen, dass man in ihn einen Glasstab oder Metalldraht einführt; derselbe bedeckt sich sogleich mit Russ. Im äusseren, nur sehr schwach leuchtenden und fast unsichtbaren Mantel *b c d* der Flamme schliesslich, der rings von Luft umgeben ist, findet die vollständige Verbrennung des Kohlenstoffs zu Kohlensäuregas statt.

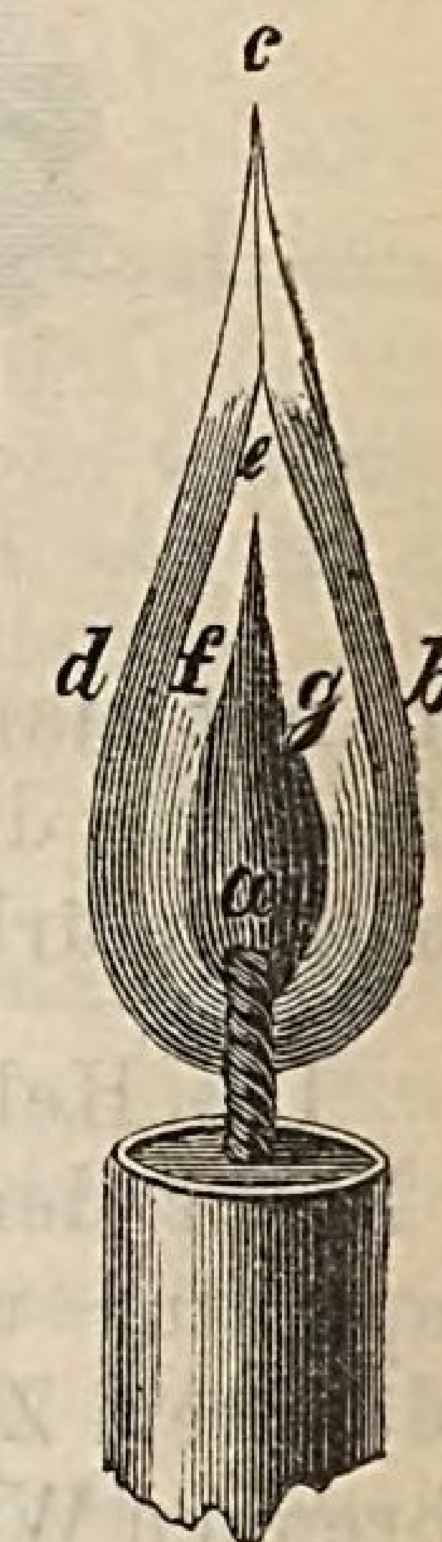


Fig. 78.

Eine ganz gleiche Beschaffenheit besitzt die gewöhnliche Leuchtgasflamme. Führt man aber in die Flamme Luft oder Sauerstoff ein, so viel als zur Verbrennung allen Kohlenstoffs erforderlich ist, so findet keine Kohlenausscheidung statt (siehe unten), und man erhält eine nur schwach leuchtende, aber sehr heisse Flamme. Hierauf beruht die Construction des Bunsen'schen Gasbrenners, dessen Flamme in den Laboratorien zum Erhitzen und Glühen gebraucht wird. Eine Form desselben ist in Fig. 79, abgebildet; die obere Röhre *c* befindet sich in dem unteren Theile eingeschraubt und ist nur der Verdeutlichung wegen in der Figur abgetrennt. Das Gas der Gasleitungsröhre, welche mit dem seitlichen Ansatz verbunden ist, entweicht durch die enge Oeffnung *a* und mischt sich in der Röhre *c* mit der Luft, welche durch die Oeffnungen der Kapsel *b* einströmt. Man erhält dann eine nur schwach leuchtende, aber stark hitzende Flamme. Schliesst man aber die seitlichen Oeffnungen durch Drehen der Kapsel *b*, so wird der innere Luftzutritt abgeschlossen und das Gas brennt am oberen Ende der Röhre *c* mit heller, stark russender Flamme. Die entleuchtete Flamme, welche überschüssigen Sauerstoff enthält, wirkt oxydirend — Oxydationsflamme; man benutzt sie daher um Oxydationsreactionen bei Glühhitze auszuführen. Die leuchtende Flamme dagegen wirkt reducirend und wird Reductionsflamme genannt, weil der in ihr enthaltene glühende Kohlenstoff vielen Körpern Sauerstoff entzieht. Auf denselben Vorgängen beruht die Construction und Anwendung des gewöhnlichen und des Gaslöthrohrs, welche indessen gegenwärtig in den meisten Fällen durch den Gasbrenner ersetzt werden.

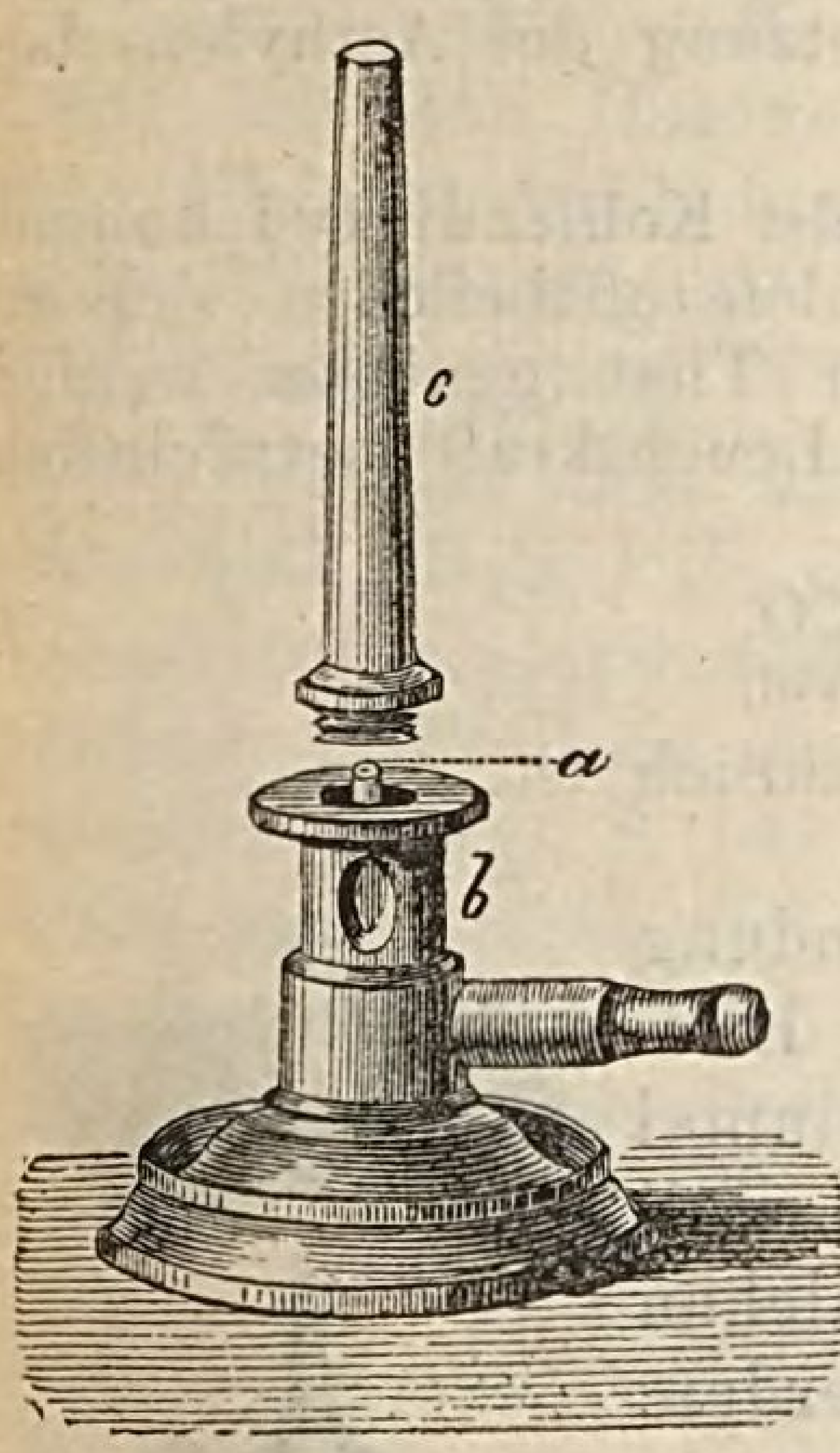


Fig. 79.

Die Entleuchtung der Gasflamme im Bunsen'schen Brenner durch Zuführung von Luft beruht auf einer vollständigeren Verbrennung des ausgeschiedenen Kohlenstoffs oder der noch unzersetzten Kohlenwasserstoffe. Die Flamme wird hierbei kleiner, die Verbrennung intensiver und erstreckt sich auch auf den inneren Kegel der Flamme. Schwieriger ist die Entleuchtung mittelst reinen Sauerstoffs, da die Flamme dann nicht durch Stickstoff verdünnt ist; sie ist daher weit kleiner, die Temperatur viel höher und die Flammengase sind condensirter.

Eine andere Art von Entleuchtung von Kohlenwasserstoffflammen

wird durch Beimengung inactiver Gase, wie Stickstoff und Kohlendioxyd (CO_2) bewirkt. Hierdurch wird die Flamme vergrössert und die Verbrennung findet, wie in der leuchtenden Flamme, nur im äussern Kegel statt. In Folge der Verdünnung sind im gleichen Raume weniger brennbare Theilchen enthalten und können daher vollständiger durch den leichter eindringenden Sauerstoff der Luft verbrannt werden; ferner ist die Temperatur erniedrigt und erreicht wahrscheinlich nicht die Zersetzungstemperatur des Aethylens (C_2H_4) in dem anliegenden, sich immer erneuernden innern Kegel. Auch durch einfaches Ausbreiten einer leuchtenden Flamme an einer Platte kann sie entleuchtet werden, da dann die Luft mit einer grössern Flammenfläche in Berührung kommt. Erhitzt man aber das durch Beimengung von Stickstoff nicht leuchtend gemachte Gas und lässt es dann brennen, so leuchtet die Flamme, da die erhöhte Temperatur die Zersetzung des Aethylens bewirken kann.

Bei der Entleuchtung der Flamme mittelst Kohlendioxyd kommt noch in Betracht, dass letzteres mit den Kohlenstofftheilchen sich zu Kohlenoxyd umsetzt ($CO_2 + C = 2CO$). In der That genügen wenige Procente Kohlendioxyd im Leuchtgas um die Leuchtkraft beträchtlich zu vermindern:

$$\underset{1\text{ Vol.}}{C_2H_4} + \underset{1\text{ Vol.}}{CO_2} = \underset{1\text{ Vol.}}{CH_4} + \underset{2\text{ Vol.}}{2CO},$$

während ein Stickstoffgehalt weit weniger schädlich ist.

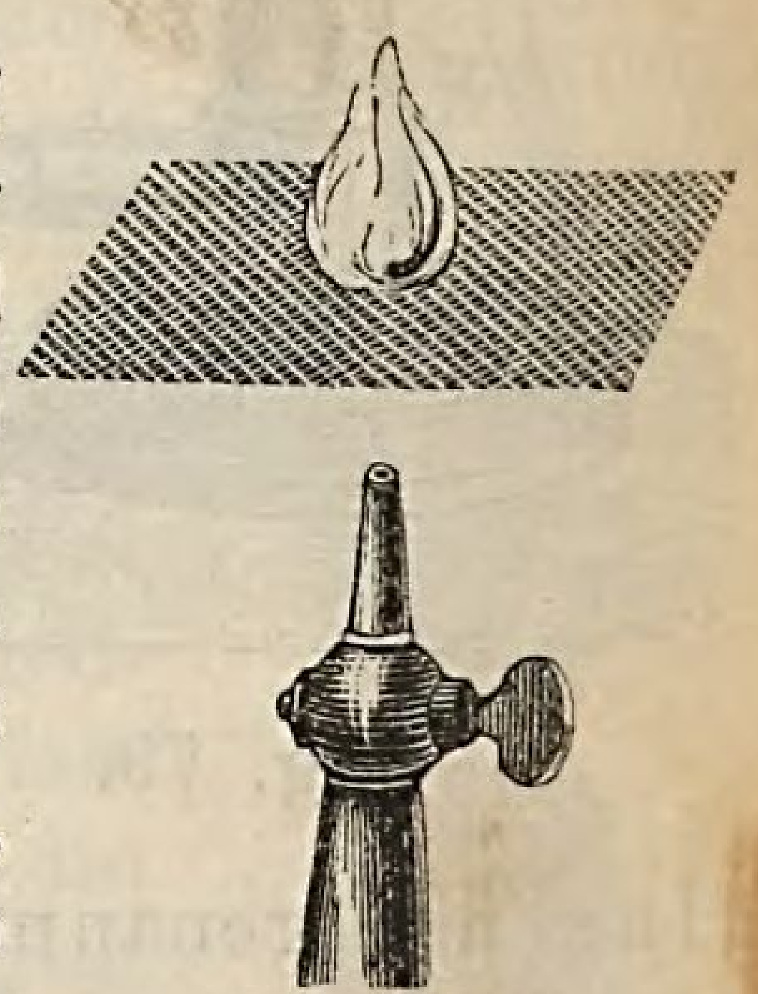


Fig. 80.

Jeder Körper bedarf zu seiner Entzündung einer bestimmten geringsten Temperatur — Entzündungstemperatur. Ist ein Körper einmal angezündet, so brennt er gewöhnlich weiter, weil durch die Verbrennungswärme weitere Theilchen bis zur Entzündungstemperatur erhitzt werden. Durch schnelles Abkühlen (z. B. indem man in eine kleine Flamme ein Stück Metall einführt), lässt sich jede Flamme auslöschen. Hält man über die Oeffnung einer Gaslampe, durch welche Leuchtgas ausströmt, ein Drahtnetz und zündet man das Gas über dem Drahtnetze an (Fig. 80), so kühlen die die Wärme gut leitenden Metalldrähte die Flamme so weit ab, dass dieselbe nicht im Stande ist, das unter dem Netze befindliche Gas zu entzünden. Auf dieser Erscheinung beruht die Construction der Sicherheitslampe von Davy, welche in Kohlenbergwerken zur Vorbeugung der Entzündung schlagender Wetter gebraucht wird (Fig. 81). Es ist das eine gewöhnliche Oellampe, welche rings von der Luft durch ein Drahtnetz abgeschlossen ist. Bringt man eine solche Lampe angezündet in ein explosives Gasgemenge oder in ein brennbares Gas (z. B. in eine grosse

Glasglocke, in welcher man etwas Aether ausgeschwenkt hat, so verbrennt zwar das in das Innere der Lampe dringende Gas, die Verbrennung pflanzt sich aber nicht zum äusseren Gase fort.

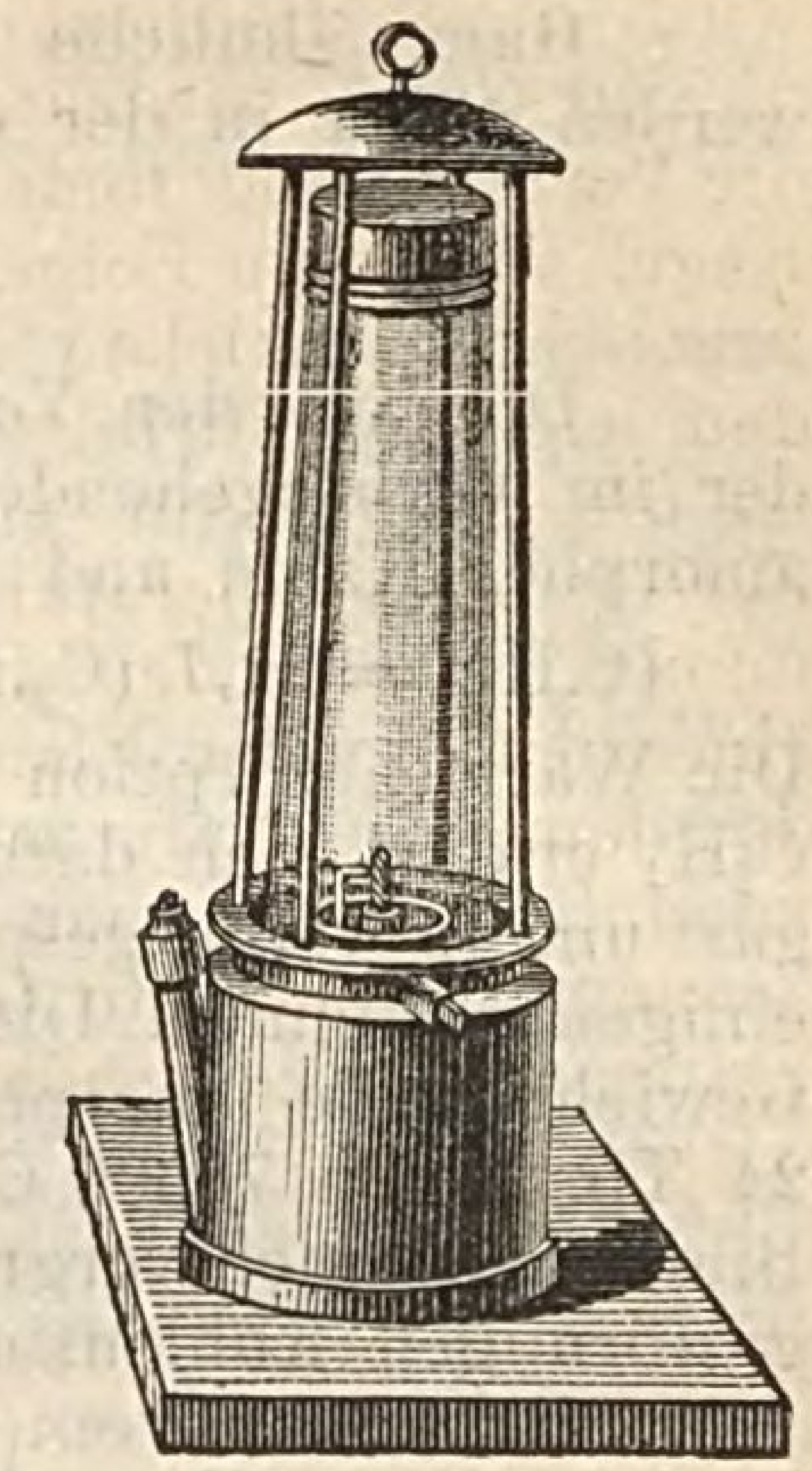


Fig. 81.

Verbindungen des Kohlenstoffs mit den Halogenen.

Der Kohlenstoff vermag sich nicht direct mit den Halogenen zu verbinden; seine Halogenverbindungen entstehen aber durch Einwirkung der Halogene auf die Kohlenwasserstoffe. Wir haben früher gesehen, dass das Chlor und Brom auf Wasser, Ammoniak, H_2S, PH_3 etc. in der Art einwirkt, dass es mit dem Wasserstoff Chlorwasserstoff bildet, während das andere Element entweder in Freiheit gesetzt wird oder ebenfalls sich mit dem Chlor verbindet (vergl. S. 143). Aehnlich ist auch die Einwirkung des Chlors und Broms auf die Kohlenwasserstoffe; es wird dabei der Wasserstoff Atom nach Atom durch Chlor ersetzt, unter Bildung von HCl und Chlorderivaten:

$$CH_4 + Cl_2 = CH_3Cl + HCl$$
$$CH_4 + 2Cl_2 = CH_2Cl_2 + 2HCl$$
$$CH_4 + 3Cl_2 = CHCl_3 + 3HCl \text{ etc.}$$

Man nennt einen derartigen Einwirkungsprocess Substitution und die Produkte Substitutionsprodukte.

Man erhält auf diese Weise aus dem Methan CH_4 die Produkte: CH_3Cl, CH_2Cl_2, $CHCl_3$ (**Chloroform**) und zuletzt CCl_4 — das **Kohlenstofftetrachlorid**. Letzterer Körper stellt eine farblose, ätherische Flüssigkeit dar, welche bei 77° siedet. Seine Dampfdichte beträgt 76,7 (H = 1), entsprechend der Molecularformel CCl_4 = 153,4. Durch Wasser werden die Chloride des Kohlenstoffs nicht zersetzt.

Der Körper C_2Cl_6, **Hexachloraethan**, durch Einwirkung von Chlor auf Aethan C_2H_6 erhalten, bildet eine krystallinische Masse, deren Schmelzpunkt und Siedepunkt gegen 188° liegt. Beim Leiten der Dämpfe durch eine rothglühende Röhre, zerfällt es in Cl_2 und **Tetrachloraethylen** C_2Cl_4, eine bei 122° siedende Flüssigkeit.

Ganz ähnliche Verbindungen geben Brom und Jod; dieselben werden näher in der organischen Chemie abgehandelt.

Die aus der Verbrennungswärme abgeleitete **Bildungswärme** der im Vorhergehenden erwähnten einfachsten Kohlenwasserstoffe (aus amorpher Kohle und Wasserstoff) beträgt:

$$(C,H_4) = 21{,}7 \quad (C_2,H_6) = 28{,}6 \quad (C_2,H_4) = -2{,}7 \quad (C_2,H_2) = -48{,}3.$$

Die Wärmeabsorption bei der Bildung von Acetylen C_2H_2 und Aethylen C_2H_4 erklärt sich daraus, dass die festen Kohlenmolecüle zunächst vergast und in Atome gespalten werden müssen, um sich mit Wasserstoff vereinigen zu können. Die hierzu nöthige Disgregationswärme beträgt für 12 Gewichtstheile amorpher Kohle wahrscheinlich gegen 39,7 Calorien (für 24 Th. Kohle 76600 C.); um diese Grössen müssen daher die obigen Bildungswärmen vergrössert werden, um die wahre Bildungswärme (aus gasförmigen Kohlenstoffatomen) der Kohlenwasserstoffe auszudrücken.

Geht man vom Acetylen C_2H_2 aus, so erfolgt seine Umwandlung in Aethylen C_2H_4 und Aethan C_2H_6 unter Wärmeentwickelung:

$$(C_2H_2,H_2) = 45{,}5 \quad (C_2H_4,H_2) = 28{,}3.$$

Dem entsprechend verbindet sich Acetylen leicht mit Wasserstoff (in statu nascendi, oder durch Mitwirkung von Platinschwamm oder des Influenzstromes) zu Aethylen und Aethan.

Die Bildungswärmen der Chlorverbindungen des Kohlenstoffs kommen denen der Wasserstoffverbindungen sehr nahe:

$$(C,Cl_4 - \text{Gas}) = 21{,}0 \quad (C_2,Cl_4 - \text{Gas}) = -1{,}1.$$

Die Affinität des Chlors zum Kohlenstoff ist daher der des Wasserstoffs sehr nahe gleich.

2. Silicium.

$$Si = 28.$$

Das Silicium (Kiesel) ist nächst dem Sauerstoff das in der Natur am meisten verbreitete Element, kommt aber, wegen seiner Affinität zum Sauerstoff, nicht im freien Zustande vor. In Verbindung mit Sauerstoff, als Siliciumdioxyd (SiO_2) und in Form kieselsaurer Salze (der Silicate), bildet es viele Mineralien und fast alle krystallinischen Gebirgsarten.

Im freien Zustande erhält man das Silicium durch Erhitzen von Fluorsilicium ($SiFl_4$) oder von Kieselfluornatrium ($SiFl_6Na_2$) mit metallischem Natrium:

$$SiFl_6Na_2 + 4Na = 6NaFl + Si.$$

Die geglühte Masse wird mit Wasser behandelt, wodurch das

Fluornatrium gelöst wird und das Silicium als ein braunes, glanzloses, amorphes Pulver hinterbleibt. An der Luft erhitzt, verbrennt es zu Siliciumdioxyd SiO_2.

Eine andere Modification, das krystallinische Silicium, erhält man durch Glühen eines Gemenges von $SiFl_6Na_2$, mit Natrium und Zink. Das ausgeschiedene Silicium löst sich in dem geschmolzenen Zink auf und scheidet sich beim Erkalten in Krystallen ab, welche beim Lösen des Zinks in Salzsäure hinterbleiben. In dieser Form bildet das Silicium schwarze, stark glänzende Octaëder, vom specifischen Gewicht 2,49 und sehr grosser Härte. Beim Glühen an der Luft oder in Sauerstoff wird es nicht oxydirt; von Säuren wird es nicht angegriffen. Kocht man Silicium mit Kali- oder Natronlösung, so löst es sich auf, unter Bildung eines kieselsauren Salzes und Entwickelung von Wasserstoff:

$$Si + 4KHO = SiO_4K_4 + 2H_2.$$

Beim Erhitzen in Chlorgas verbrennt das Silicium zu Chlorsilicium.

Siliciumwasserstoff SiH_4, das Analogon des Methans CH_4, entsteht, ähnlich dem Arsenwasserstoff, beim Auflösen einer Legirung von Silicium mit Magnesium in verdünnter Salzsäure:

$$SiMg_2 + 4HCl = SiH_4 + 2MgCl_2.$$

Das entweichende Siliciumwasserstoffgas enthält Wasserstoff beigemengt, besitzt einen unangenehmen Geruch, entzündet sich von selbst an der Luft und verbrennt zu Siliciumdioxyd und Wasser:

$$SiH_4 + 2O_2 = SiO_2 + 2H_2O.$$

Ganz reinen, wasserstofffreien Siliciumwasserstoff erhält man durch Erhitzen der in der organischen Chemie abzuhandelnden Verbindung $SiH(O.C_2H_5)_3$. Derselbe entzündet sich bei gewöhnlichem Druck an der Luft nur beim Erwärmen; wird aber das Gas durch Verminderung des Druckes oder durch Beimengung von Wasserstoff verdünnt, so ist es schon bei gewöhnlicher Temperatur selbstentzündlich. Beim Glühen zersetzt sich der Siliciumwasserstoff in amorphes Silicium und Wasserstoff. Mit Chlorgas gemengt, entzündet er sich und bildet wahrscheinlich ähnliche Substitutionsprodukte, wie das Methan (CH_4). Das reine Siliciumwasserstoffgas verdichtet sich bei -5^0 und 70 Atm. Druck zu einer farblosen Flüssigkeit.

Siliciumchlorid $SiCl_4$ entsteht bei der Einwirkung von Chlor auf Silicium oder beim Ueberleiten von Chlor über ein glühendes Gemenge von Siliciumdioxyd und Kohle (Fig. 82, S. 172):

$$SiO_2 + 2C + 2Cl_2 = SiCl_4 + 2CO.$$

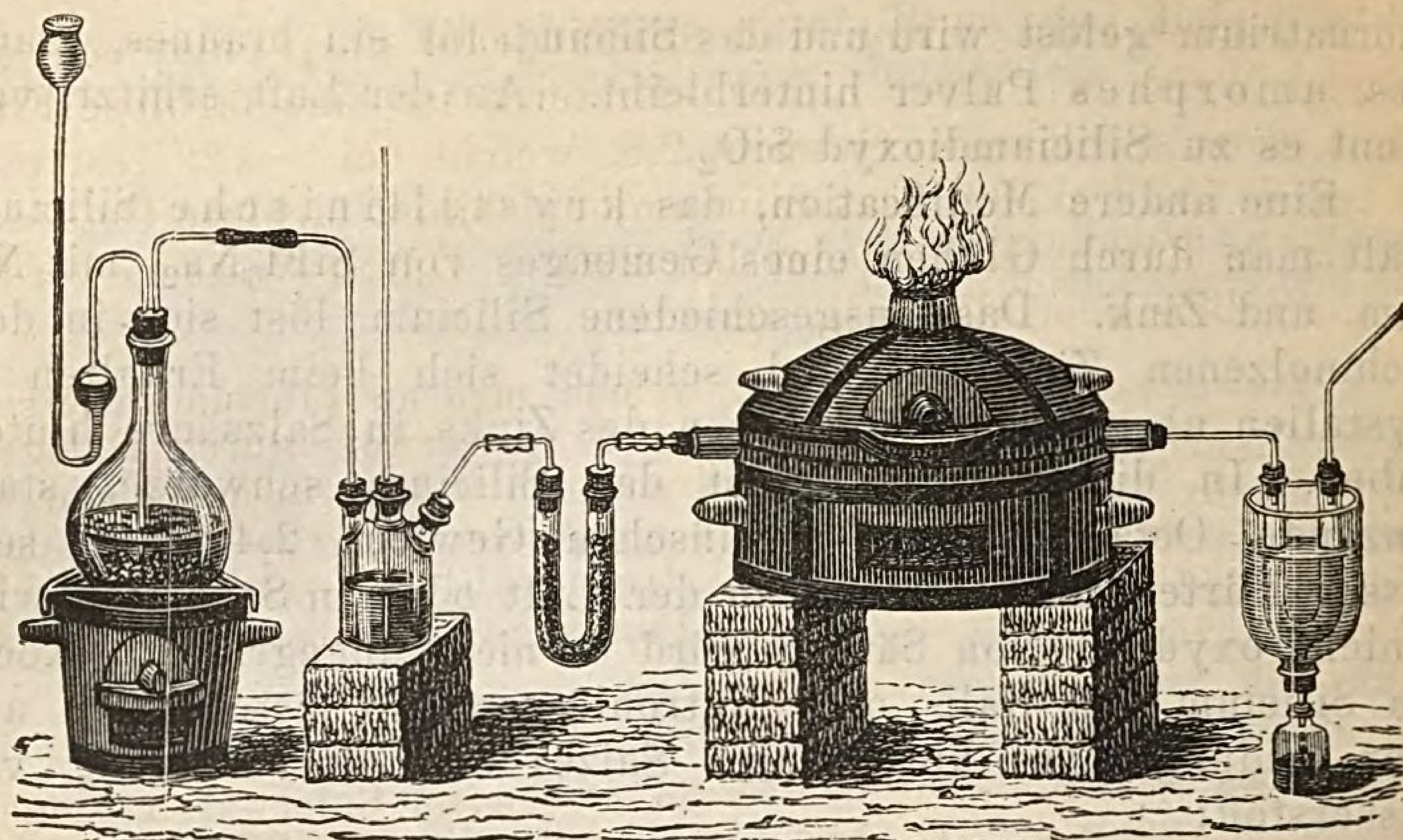


Fig. 82.

Das Gemenge befindet sich in einem Porzellanrohr, welches in einem Kohlenofen zur Rothgluth erhitzt wird. Das im Kolben entwickelte Chlorgas wird in der dreihalsigen Flasche gewaschen und in dem mit Chlorcalcium gefüllten Glasrohr getrocknet. Während Kohle oder Chlor allein nicht auf SiO_2 reagiren, wird bei ihrer gleichzeitigen Einwirkung die Reaction durch die sich gegenseitig unterstützenden Affinitäten des Kohlenstoffs zum Sauerstoff und des Chlors zum Silicium hervorgebracht.

Das überdestillirende Chlorsilicium ist eine farblose Flüssigkeit vom specifischen Gewicht 1,52, welche bei 75^0 siedet. Sie raucht an der Luft und zersetzt sich mit Wasser in Kieselsäure und Chlorwasserstoff:

$$SiCl_4 + 4H_2O = SiO_4H_4 + 4HCl.$$

Das Chlorsilicium kann zur Bestimmung des Atomgewichts des Siliciums dienen. Die Analyse ergiebt, dass in ihm auf 35,37 Th. Chlor 7 Theile Silicium enthalten sind. Nimmt man für dasselbe, der grossen Analogie der Siliciumverbindungen mit den Kohlenstoffverbindungen wegen, die Formel $SiCl_4$ an, so ist das Atomgewicht des Siliciums = 28:

$$\begin{array}{rcl} Si & = & 28 \\ Cl_4 & = & 141{,}48 \ (= 4 \times 35{,}37) \\ \hline SiCl_4 & = & 169{,}48. \end{array}$$

Diese Annahme wird durch die Dampfdichte des Siliciumchlorids bestätigt. Dieselbe beträgt 84,7 (H = 1); das Moleculargewicht ist daher 2×84,7 = 169,4. Da nun der Analyse nach in 169,4 Theilen des Siliciumchlorids 141,4 Theile Chlor enthalten sind, so ist das Atomgewicht des Siliciums = 28.

Siliciumbromid $SiBr_4$ und **Siliciumjodid** SiJ_4 entstehen auf ähnliche Weise wie das Chlorid. Ersteres ist eine farblose Flüssigkeit, vom specifischen Gewicht 2,8, welche bei -12^0 fest wird und bei $+153^0$ siedet. Das Siliciumjodid bildet farblose Octaëder, schmilzt bei 120^0 und siedet bei 290^0. Durch Wasser werden beide, ähnlich dem Chloride, zersetzt.

Ausser diesen Verbindungen, welche man als Siliciumwasserstoff SiH_4 betrachten kann, in welchem aller Wasserstoff durch Halogene substituirt ist (vgl. Seite 169), existiren noch andere, in denen nur ein Theil des Wasserstoffs ersetzt ist. So entspricht dem vom Methan derivirenden Chloroform ($CHCl_3$) das Siliciumchloroform $SiHCl_3$. Es bildet sich bei der Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor oder Antimonchlorid auf Siliciumwasserstoff:

$$SiH_4 + 3SbCl_5 = SiHCl_3 + 3SbCl_3 + 3HCl.$$

Ferner beim Erhitzen von Silicium in trockenem Chlorwasserstoffgas; in letzterem Falle entsteht ein Gemenge von $SiCl_4$ und $SiHCl_3$, welches man durch fractionirte Destillation trennt. Das Siliciumchloroform ist eine farblose Flüssigkeit vom specifischen Gewicht 1,6, welche bei $35-37^0$ siedet. Die Dampfdichte beträgt 67,5 ($H = 1$), entsprechend der Molecularformel $SiHCl_3 = 135{,}1$. Es raucht an der Luft und zersetzt sich mit Wasser in Kieselsäure und Chlorwasserstoff.

Dem Siliciumchloroform sehr ähnlich sind Siliciumbromoform $SiHBr_3$ und Siliciumjodoform $SiHJ_3$, welche dem vom Methan derivirenden Bromoform $CHBr_3$ und Jodoform CHJ_3 entsprechen. Ferner sind die Verbindungen Si_2Cl_6 und Si_2J_6 bekannt, welche dem 6-fach gechlorten Aethan C_2Cl_6 entsprechen. Aus allen diesen Verbindungen ergiebt sich die volle Analogie des Siliciums mit dem Kohlenstoff.

Siliciumfluorid $SiFl_4$ entsteht bei der Einwirkung von Fluorwasserstoff und Siliumdioxyd:

$$SiO_2 + 4HFl = SiFl_4 + 2H_2O.$$

Zu seiner Darstellung erwärmt man ein Gemenge von Fluorcalcium und gestossenem Glas oder Sand (SiO_2) mit Schwefelsäure; durch die Einwirkung der Schwefelsäure auf Fluorcalcium entsteht Fluorwasserstoff (Seite 57), welcher mit Siliumdioxyd nach oben angegebener Gleichung reagirt. Das entwickelte Gas fängt man über Quecksilber auf.

Das Siliciumfluorid ist ein farbloses, stechend riechendes, stark rauchendes Gas. Seine Gasdichte beträgt 3,60 (Luft $= 1$) oder 52 ($H = 1$), entsprechend der Molecularformel $SiFl_4 = 104$.

Sehr charakteristisch ist sein Verhalten zu Wasser, durch welches es in Kieselsäure (SiO_4H_4) und Kieselfluorwasserstoff ($SiFl_6H_2$) zerlegt wird:

$$3SiFl_4 + 4H_2O = SiO_4H_4 + 2SiFl_6H_2.$$

Zur Ausführung dieser Operation leitet man das nach dem angegebenen Verfahren dargestellte Siliciumfluoridgas durch eine Glasröhre in ein Gefäss mit Wasser (Fig. 83); es scheidet sich gallertartige Kieselsäure aus, und der Kieselfluorwasserstoff bleibt im Wasser gelöst. Da durch die ausgeschiedene Kieselsäure die Glasröhre leicht verstopft werden könnte, so lässt man deren Ende in Quecksilber eintauchen. Durch Filtration wird dann die feste Kieselsäure von der wässerigen Lösung getrennt.

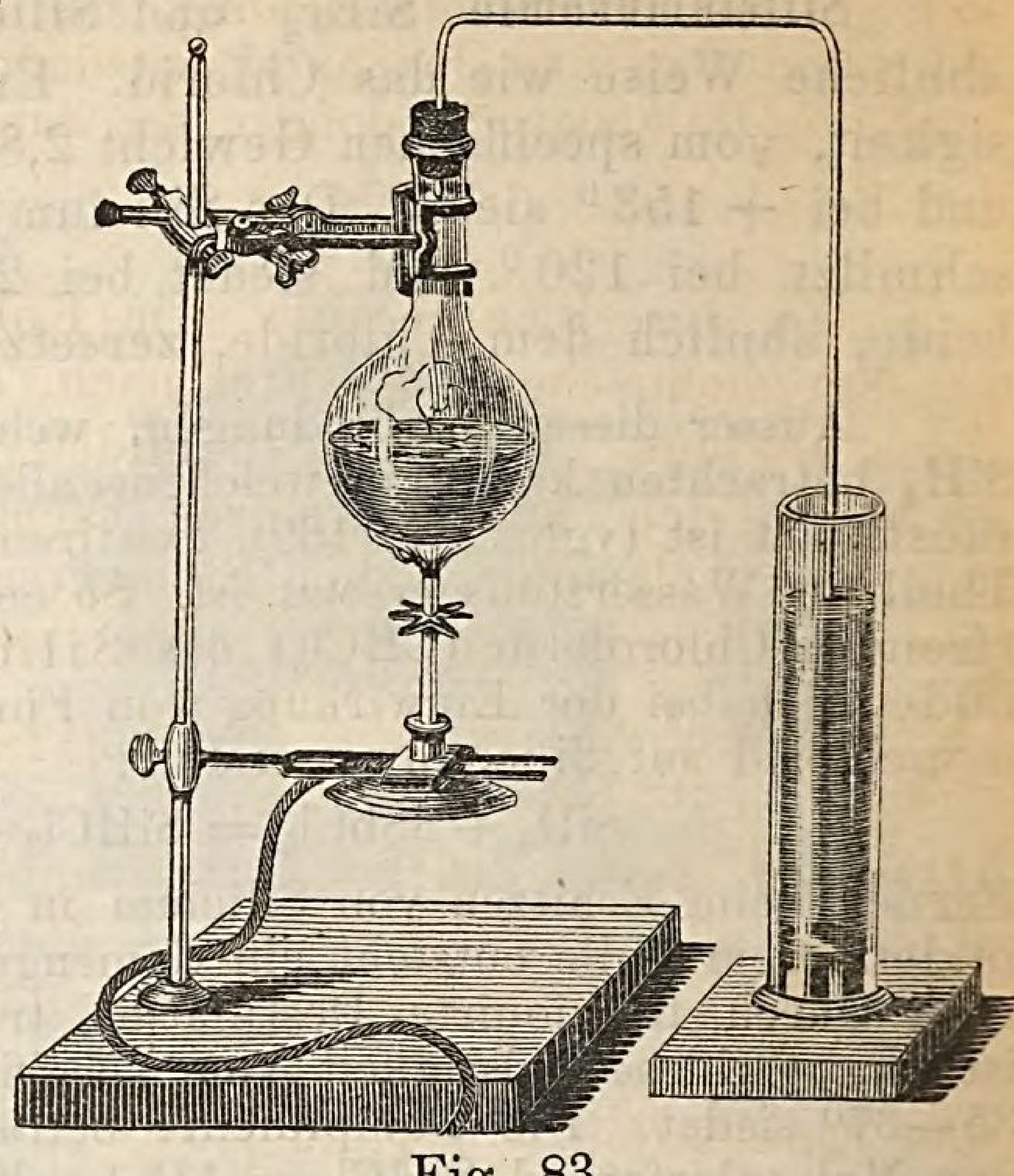


Fig. 83.

Der **Siliciumfluorwasserstoff** $SiFl_6H_2$ (oder $SiFl_4.2HFl$), ist nur in wässeriger Lösung bekannt; dampft man die Lösung stark ein, so zersetzt er sich in $SiFl_4$ und 2HFl. Seinem chemischen Verhalten nach ist der Siliciumfluorwasserstoff eine Säure, ähnlich den Halogenwasserstoffsäuren. Die wässerige Lösung röthet blaues Lackmuspapier, löst viele Metalle, sättigt die Basen und bildet mit ihnen Salze, in welchen 2 Atome Wasserstoff durch Metalle ersetzt sind. Das Kalium- und das Bariumsalz sind in Wasser unlöslich.

Die Bildungswärme der Halogenverbindungen des Siliciums aus den Elementen sind:

$$(Si,Cl_4) = 157,6 \quad (Si,Br_4) = 120,4 \quad (Si,J_4) = 58,0$$

woraus sich ihr allgemeines Verhalten leicht ableiten lässt. So erklärt sich, mit Berücksichtigung der Bildungswärme der Kieselsäure (SiO_2 = 219,0 Cal.) ihre leichte Zersetzbarkeit durch Wasser. Sehr interressant ist auch ihr Verhalten gegen Sauerstoff. Die Wärmeentwickelung bei der Umsetzung gemäss der Gleichung

$$SX_4 + O_2 = Si,O_2 + 4X$$

beträgt beim Chloride 61,4, beim Bromide 98,6, beim Jodide 161,0 (= 219—58) Calorien. Demgemäss müssen aus ihnen durch Sauerstoff die Halogene verdrängt werden. In der That geschieht das beim Chloride und Bromide in der Rothgluth, während das Jodid, entsprechend

der grossen Wärmeentwickelung, sich an der Luft unter Bildung von Siliciumdioxyd und Joddampf entzündet. In analoger Weise reagiren auch die Halogenverbindungen des Arsens und Phosphors.

Zu derselben Gruppe wie Kohlenstoff und Silicium gehört, seinem chemischen Charakter nach, das **Zinn**, Sn = 117,5 welches ganz analoge Verbindungen bildet, wie $SnCl_4$, $SnBr_4$, $SnFl_4$. Es steht zu den beiden ersteren Elementen in derselben Beziehung wie das Antimon zu den Elementen der Stickstoffgruppe — wie das deutlich in den Atomgewichten zum Ausdruck kommt:

N = 14,0	P = 30,9	As = 74,9	Sb = 119,6	Bi = 207
C = 11,9	Si = 28	—	Sn = 117,5	Pb = 206,4.

Das dem Arsen der Stickstoffgruppe entsprechende Element der Kohlenstoffgruppe ist, wenn es überhaupt existirt, nicht bekannt. Es erklärt sich hieraus der schroffe Uebergang vom Silicium zum Zinn. Aehnlich dem Antimon, aber in noch höherem Grade zeigt das Zinn schon einen ausgesprochen metallischen Charakter und bildet einen Uebergang zu den eigentlichen Metallen. Seinen physikalischen Eigenschaften nach ist das Zinn ein wahres Metall; mit Wasserstoff bildet es (unähnlich den Metalloiden) keine Verbindung. Wir werden daher das Zinn, zugleich mit seinem höheren Analogon, dem Blei, bei den Metallen abhandeln.

Im Vorhergehenden haben wir 4 Gruppen von Elementen betrachtet, welche alle sogenannten Metalloide (mit Ausnahme des Bors) umfassen. In jeder Gruppe zeigen die letzten Glieder, mit den höchsten Atomgewichten, schon deutlich metallische Eigenschaften, namentlich im freien Zustande. Es tritt dies deutlich bei dem Zinn, Antimon und Arsen hervor. Auch das Tellur und Selen haben (in der krystallinischen Modification) ein metallisches Aussehen; endlich besitzt auch das Jod metallischen Glanz. Mit der Zunahme des metallischen Charakters verringert sich die Affinität zum Wasserstoff; die Wasserstoffverbindungen des Jods, Tellurs, des Antimons und Arsens sind sehr unbeständig und zerfallen leicht in ihre Bestandtheile; Zinn und Wismuth endlich vereinigen sich nicht mehr mit Wasserstoff.

Die bemerkenswerthen Beziehungen zwischen den Atomgewichten der Elemente der 4 betrachteten Gruppen, in welchen zugleich das Verhalten der Elemente seinen Ausdruck findet, sind aus folgender Zusammenstellung ersichtlich:

C = 11,9	N = 14,0	O = 15,9	Fl = 19
Si = 28	P = 30,9	S = 31,9	Cl = 35,37
—	As = 74,9	Se = 78,9	Br = 79,76
Sn = 117,5	Sb = 119,6	Te = 126	J = 126,54.

Wir werden auf diese Verhältnisse später, bei der Darlegung des periodischen Systems der Elemente näher eingehen.

Atom und Molecül.

Bei der Betrachtung der Wasserstoffverbindungen der Elemente der 4 erwähnten Gruppen sind wir zur Aufstellung folgender Formeln gelangt:

CH_4	NH_3	OH_2	FlH
SiH_4	PH_3	SH_2	ClH
—	AsH_3	SeH_2	BrH
—	SbH_3	TeH_2	JH.

Da diese Formeln eine fundamentale Bedeutung besitzen und zur Ableitung weiterer wichtiger Schlussfolgerungen und Verallgemeinerungen dienen, so seien hier nochmals alle die factischen Verhältnisse und die Betrachtungen im Zusammenhange angeführt, auf Grund welcher sie abgeleitet wurden.

Die durch die Analyse und Synthese der chemischen Körper nachgewiesene Thatsache, dass die Elemente sich untereinander nach constanten multiplen Proportionen verbinden, erklärt sich am einfachsten aus der Annahme von elementaren Atomen, welche sich unter einander in verschiedener Anzahl vereinigen können (Seite 66). Die Existenz isomerer Körper lässt sich nur aus der atomischen Constitution der Materie herleiten (Seite 84). Zur Bestimmung der Anzahl Atome in einer Verbindung und daher auch der wahren relativen Atomgewichte der Elemente, bieten indessen die experimentellen Verbindungsgewichte keinen Anhaltspunkt (Seite 66) dar; die Frage kann nur auf Grund anderweitiger factischer Verhältnisse gelöst werden. Es dienen hierzu vor allem die specifischen Gewichte der Körper in Gas- oder Dampfform und die Volumverhältnisse, nach welchen sich die Gase vereinigen.

Physikalische Eigenschaften der Gase und Dämpfe führen zu der Annahme, dass dieselben aus sehr kleinen discreten Stofftheilchen — Molecülen — bestehen, welche durch relativ grosse,

aber gleich weite Entfernungen von einander getrennt sind, und dass daher in gleichen Volumen aller Gase die gleiche Anzahl Molecüle enthalten ist. *Die Molecüle sind daher die kleinsten Substanztheilchen oder Mengen, welche in den Gasen gesondert vorkommen; ihre relativen Gewichte werden direct durch die relativen Gasdichten ausgedrückt* (Seite 75). Die Molecüle der zusammengesetzten Körper bestehen aus Atomen; es lassen sich daher die relativen Atomgewichte aus den Moleculargewichten ableiten. *Das Atomgewicht ist die kleinste Menge eines Elementes, welche in dem Moleculargewicht irgend einer Verbindung enthalten ist.* Obgleich die Atomgewichte der oben betrachteten Elemente nur aus einer geringen Zahl von Verbindungen abgeleitet wurden, so ist doch durch alle weiteren Untersuchungen festgestellt worden, dass diese Elemente in keinem Molecül in einer kleinern Menge enthalten sind. So ist der Sauerstoff in allen Molecülen nicht weniger als zu 15,96 Gewichtstheilen enthalten, der Stickstoff nicht weniger als 14,01 Theilen, der Kohlenstoff nicht weniger als zu 11,97 Theilen — wenn die geringste in einem Molecül erhaltene Menge Wasserstoff, d. h. ein Atom, = 1 gesetzt wird.

Aus der Vergleichung der Gasdichten der Elemente mit den Gasdichten der aus ihnen entstehenden Verbindungen schlossen wir ferner (Seite 72) — auf Grund des Satzes, dass in gleichen Gasvolumen die gleiche Anzahl Molecüle enthalten ist — dass die Molecüle der Elemente aus zwei oder mehreren Atomen bestehen. So bestehen die Molecüle des Wasserstoffs, der Halogene, des Sauerstoffs, des Stickstoffs aus 2 Atomen; die Schwefelmolecüle bei 500° aus 6 Atomen; die Molecüle des Phosphors und Arsens aus 4 Atomen:

$$H_2 \quad Cl_2 \quad O_2 \quad N_2 \quad S_6 \quad P_4 \quad As_4.$$

Die Molecularmengen aller Körper erfüllen in Gasform gleiche Volume. Bezieht man die Gasdichten (specif. Gewichte) auf Wasserstoff als Einheit (= 1), so betragen die Moleculargewichte das Doppelte der Gasdichten; umgekehrt betragen die Gasdichten die Hälfte der Moleculargewichte (siehe Seite 74).

Dass die Molecüle der Elemente aus mehreren Atomen bestehen, wird durch die Existenz der allotropischen Modificationen der Elemente bestätigt (S. 84). Im Gaszustande ist die Allotropie nur für den Sauerstoff und Schwefel bekannt. Der gewöhnliche Sauerstoff besteht aus 2, das Ozon aus 3 Atomen; das Schwefelmolecül enthält bei 1000° 2 Atome, bei 500° aber 6 Atome. Obgleich wir keine Mittel besitzen, die Moleculargrösse der festen Elemente festzustellen, so spricht doch vieles dafür, dass die in

mehreren Modificationen vorkommenden freien Elemente, wie Phosphor, Arsen, Kohlenstoff und Silicium aus grössern Atomcomplexen bestehen. Ferner spricht für die Zusammengesetztheit der freien Elemente ihre energischere Wirkung im Entstehungszustande (Seite 74).

Die Erscheinungen des sog. *status nascens* finden in der Mehrzahl der Fälle aus den sie begleitenden thermo-chemischen Vorgängen Erklärung. Wenn z. B. bei der Einwirkung von Zink auf Salpetersäure, wobei nach der Analogie mit anderen Säuren Wasserstoff frei werden müsste, letzterer nicht auftritt, sondern die Salpetersäure zu Ammoniak und Stickstoffoxyden reducirt wird — während freier Wasserstoff keine Einwirkung auf Salpetersäure äussert —, so ist es die durch die Bildung von Zink- und Ammoniumnitrat freiwerdende Wärme, welche nach dem Satz der grössten Wärmeentwickelung die wahre Ursache der Reaction darstellt. Es wird jedoch hierdurch die Annahme, dass die freien Atome energischer wirken, als die Molecüle, nicht widerlegt, sondern findet vielmehr in der Thermochemie eine weitere Bestätigung.

Die Bestimmung der Gasdichte ist das einfachste Mittel zur Feststellung der Moleculargrösse; wir besitzen aber noch ein anderes, rein chemisches Verfahren, das zu demselben Ziele führt. Da die Molecüle die kleinsten Mengen sind, welche im freien Zustande existiren, so ist es wahrscheinlich, dass dieselben Mengen auch bei den chemischen Reactionen zum Vorschein kommen werden. In der That führt die Erforschung der chemischen Reactionen zu denselben Moleculargrössen, welche aus den Gasdichten abgeleitet werden. So z. B. entsteht bei der Einwirkung von Chlor auf Grubengas der Körper CH_3Cl; wir schliessen daraus, dass im Molecül Grubengas 4 Atome Wasserstoff enthalten sind:

$$CH_4 + Cl_2 = CH_3Cl + HCl.$$

Aus dem Aethylen C_2H_4 erhält man den Körper C_2H_3Cl; seine Zusammensetzung kann daher nicht durch die einfachere Formel CH_2 ausgedrückt werden. Das Ammoniak bildet bei der Einwirkung von Jod den NHJ_2; mit Chlorwasserstoff bildet es den Körper NH_4Cl:

$$NH_3 + 2J_2 = NHJ_2 + 2HJ$$
$$NH_3 + HCl = NH_4Cl.$$

Beide Reactionen erweisen, dass im Ammoniak 3 Atome Wasserstoff enthalten sind. Auf dieselbe Weise lässt sich auch die zusammengesetzte Natur der Elementarmolecüle erschliessen: bei allen genau festgestellten Reactionen nehmen wir wahr, dass der

Wasserstoff, die Halogene, der Sauerstoff, der Stickstoff — stets zu je 2 Atomen einwirken oder auch sich ausscheiden, wie aus folgenden Gleichungen ersichtlich:

$$MnO_2 + 4HCl = MnCl_2 + 2H_2O + Cl_2$$
$$NH_4 . NO_2 = 2H_2O + N_2$$
$$Ag_2O + H_2O_2 = Ag_2 + H_2O + O_2.$$

Dieses chemische Verfahren zur Feststellung der Moleculargrösse ist, wenn auch weniger einfach, so doch viel allgemeiner, als das auf der Bestimmung der Gasdichten beruhende, da es auch für die nichtflüchtigen Körper Anwendung findet. So z. B. wird die Zusammensetzung des Wasserstoffhyperoxydes durch die Formel HO ausgedrückt; seine Bildungsweisen und chemischen Umsetzungen aber führen mit grosser Wahrscheinlichkeit zu der verdoppelten Molecularformel H_2O_2.

Somit führen die verschiedenartigsten Verhältnisse zu denselben Schlüssen über die Existenz und die Grösse der Atome und Molecüle. Die in der jetzigen Chemie gebräuchlichen atomistisch-molecularen Formeln sind nur der Ausdruck factischer Verhältnisse; sie sind ganz unabhängig von speculativen Abstractionen, rufen aber dieselben zwingend hervor.

Die Valenz der Elemente. Die chemische Structur.

Aus den oben abgeleiteten Molecularformeln der Wasserstoffverbindungen ergeben sich wichtige Verallgemeinerungen. Wir haben folgende 4 Gruppen von Wasserstoffverbindungen (Verbindungsformen oder Typen):

CH_4	NH_3	OH_2	FlH
SiH_4	PH_3	SH_2	ClH
—	AsH_3	SeH_2	BrH
—	SbH_3	TeH_2	JH.

In jeder Gruppe vermindert sich stufenweise mit steigendem Atomgewicht die Affinität der Elemente zum Wasserstoff. Dennoch ist die Zahl der Wasserstoffatome, welche mit einem Atome der anderen Elemente verbunden sind, für jede Gruppe eine constante. Wir müssen daher einem jeden Elemente in Beziehung zum Wasserstoff eine besondere Function der Affinität zuschreiben, welche man ihre Valenz oder Werthigkeit (Atomigkeit) nennt. Die Elemente der Fluorgruppe sind einwerthig oder monovalent; die Elemente der Sauerstoffgruppe sind zweiwerthig

oder bivalent; der Stickstoff und seine Analogen sind dreiwerthig; der Kohlenstoff und das Silicium endlich sind vierwerthige Elemente, — wenn man die Valenz der Wasserstoffatome als Einheit der Valenz annimmt. Die Halogene, welche sich mit einem Atom Wasserstoff verbinden, besitzen eine Affinitätseinheit; der Sauerstoff bindet zwei Wasserstoffatome, besitzt daher zwei Affinitätseinheiten etc.

Die Werthigkeit der Elemente bezeichnet man häufig durch über das Atomzeichen gesetzte Striche oder römische Ziffern:

$$\overset{\mathrm{I}}{\mathrm{Cl}} \quad \overset{\mathrm{II}}{\mathrm{O}} \quad \overset{\mathrm{III}}{\mathrm{N}} \quad \overset{\mathrm{IV}}{\mathrm{C}}.$$

Die gegenseitige Bindung zweier Affinitätseinheiten bezeichnet man durch einen Bindestrich:

H–Cl	H–O–H	N mit H, H, H	C mit H, H, H, H
H–Cl	H–O–H	H–N(–H)–H	H–C(–H)(–H)–H
Chlorwasserstoff	Wasser	Ammoniak	Methan.

In diesen Formeln stellen die Atome des Sauerstoffs, des Stickstoffs, des Kohlenstoffs — überhaupt der mehrwerthigen Elemente —, gleichsam die Kerne vor, an welche sich die Wasserstoffatome lagern; ihre Valenzeinheiten sind gleichsam die Angriffspunkte für die Valenzeinheit des Wasserstoffs.

In diesen Molecülen können nun die Wasserstoffatome durch andere Elemente ersetzt oder substituirt werden (S. 169). Hierbei ersetzen die einwerthigen Halogenatome je ein Wasserstoffatom:

$\overset{\mathrm{II}}{\mathrm{O}}$<H, H	$\overset{\mathrm{II}}{\mathrm{O}}$<H, Cl	$\overset{\mathrm{II}}{\mathrm{O}}$<Cl, Cl	$\overset{\mathrm{III}}{\mathrm{N}}$–H, –J, –J	$\overset{\mathrm{III}}{\mathrm{Sb}}$–Cl, –Cl, –Cl
Wasser	Unterchlorige Säure	Chloroxyd	Jodstickstoff	Antimontrichlorid.

Anstatt der Bindestriche schreibt man auch bequemer Klammern:

$\overset{\mathrm{IV}}{\mathrm{C}}\begin{cases}\mathrm{H}\\\mathrm{Cl}\\\mathrm{Cl}\\\mathrm{Cl}\end{cases}$	$\overset{\mathrm{IV}}{\mathrm{C}}\begin{cases}\mathrm{Cl}\\\mathrm{Cl}\\\mathrm{Cl}\\\mathrm{Cl}\end{cases}$	$\overset{\mathrm{IV}}{\mathrm{Si}}\begin{cases}\mathrm{H}\\\mathrm{Cl}\\\mathrm{Cl}\\\mathrm{Cl}\end{cases}$
Chloroform	Chlorkohlenstoff	Siliciumchloroform.

Durch Ersetzung des Wasserstoffs in den obigen Wasserstoffverbindungen durch das einwerthige Metall Kalium erhält man die Verbindungen:

K—Cl	$\overset{II}{O}\begin{smallmatrix}-H\\-K\end{smallmatrix}$	$\overset{III}{N}\begin{cases}H\\K\\K\end{cases}$	$\overset{IV}{C}\begin{cases}H\\H\\H\\K\end{cases}$
Kalium-chlorid	Kalium-hydroxyd	Dikalium-amid	Kalium-methyl.

Die zweiwerthigen Elemente, wie Sauerstoff und Schwefel, ersetzen in den Wasserstoffverbindungen zwei Atome Wasserstoff:

$\overset{III}{Sb}\begin{smallmatrix}-Cl\\=O\end{smallmatrix}$	$\overset{IV}{C}\begin{smallmatrix}-H\\-H\\=O\end{smallmatrix}$	$\overset{IV}{C}\begin{smallmatrix}=O\\=O\end{smallmatrix}$	$\overset{IV}{Si}\begin{smallmatrix}=O\\=O\end{smallmatrix}$
Antimon-oxychlorid	Methylen-oxyd	Kohlenstoff-dioxyd	Silicium-dioxyd.

Der dreiwerthige Stickstoff endlich kann 3 Atome Wasserstoff oder der Halogene vertreten:

$$\overset{IV}{C}\begin{cases}\overset{III}{N}\\H\end{cases} \text{ oder } \overset{I}{H}-\overset{IV}{C}\equiv\overset{III}{N}$$

Cyanwasserstoff

$$\overset{IV}{C}\begin{cases}\overset{III}{N}\\Cl\end{cases} \text{ oder } \overset{I}{Cl}-\overset{IV}{C}\equiv\overset{III}{N}$$

Chlorcyan.

In allen diesen Verbindungen tritt die nämliche, den Elementen eigene Valenz zum Vorschein.

Die Gleichwerthigkeit bezeichnet man mit dem Worte Aequivalenz. 1 Atom Chlor ist aequivalent einem Atom Wasserstoff; 35,37 Gewichtstheile Chlor sind mithin aequivalent einem Gewichtstheile Wasserstoff. 1 Atom Sauerstoff ist aequivalent 2 Atomen Wasserstoff; folglich 2 Gewichtstheile Wasserstoff 15,96 Gewichtstheilen Sauerstoff, oder 1 Theil Wasserstoff ist aequivalent 8 Theilen Sauerstoff. Ferner ist 1 Atom Stickstoff, oder 14 Theile, aequivalent 3 Atomen oder 3 Theilen Wasserstoff; 1 Theil Wasserstoff ist daher aequivalent $^{14}/_{3} =$ 4,66 Theilen Stickstoff u. s. w. Diese, einem Gewichtstheile Wasserstoff gleichwerthigen Mengen nennt man Aequivalentgewichte und gebrauchte sie früher statt der Atomgewichte. Wie aus dem vorhergehenden ersichtlich, sind die Aequivalentgewichte Theile der Atomgewichte, welche den Valenzeinheiten der Atome entsprechen.

Wenn mithin die Werthigkeit der Elemente in Beziehung zum Wasserstoff (wie auch zu den andern Elementen) eine bestimmte Grösse hat, so tritt die Frage heran, was resultiren wird, wenn man den gesättigten Molecülen, z. B. dem Wasser H_2O, dem Ammoniak NH_3, dem Methan CH_4, ein Atom Wasserstoff entzieht. Die dadurch erhaltenen Gruppen oder Reste:

$$-\overset{II}{O}-H \qquad -\overset{II}{S}-H \qquad -\overset{III}{N}=H_2 \qquad -\overset{IV}{C}\equiv H_3$$

Hydroxyl	Hydrosulfid	Amid	Methyl

werden offenbar nicht im freien Zustande existiren können, da eine Affinitätseinheit des mehrwerthigen Elementes nicht gesättigt ist. Im freien Zustande ausgeschieden, werden daher solche Gruppen (ähnlich den elementaren Atomen) sich mit den freien Affinitätseinheiten vereinigen und zu complicirteren Körpern zusammentreten. So entstehen z. B. die Körper:

$$H\overset{II}{O}-\overset{II}{O}H \qquad H\overset{II}{S}-\overset{II}{S}H \qquad H_2\overset{III}{P}-\overset{III}{P}H_2 \qquad H_3\overset{IV}{C}-\overset{IV}{C}H_3$$

Wasserstoffhyperoxyd	Wasserstoffdisulfid	Flüssig. Phosphorwasserstoff	Dimethyl od. Aethan.

Zu einer derartigen Vereinigung ist namentlich der Kohlenstoff geneigt. Entzieht man dem Dimethyl oder Aethan C_2H_6 ein Atom Wasserstoff, so hinterbleibt die Aethyl genannte Gruppe:

$$C_2H_5 \text{ oder } \overset{IV}{C}H_3-\overset{IV}{C}H_2-$$

in welcher eine Kohlenstoffaffinität nicht gesättigt ist; dieselbe kann sich abermals mit einer Methylgruppe CH_3 vereinigen. Es entsteht so der Körper

$$C_3H_8 \text{ oder } H_3\overset{IV}{C}-\overset{IV}{C}H_2-\overset{IV}{C}H_3 \text{ oder } C_2H_5.CH_3.$$

Durch Fortsetzung dieses Prozesses einer gleichsam kettenartigen Bildungsweise der Kohlenstoffatome erhält man eine ganze Reihe von Kohlenwasserstoffen (C_4H_{10}, C_5H_{12} etc.) von der allgemeinen Formel C_nH_{2n+2} (vgl. Seite 162).

Es vereinigen sich aber nicht nur gleichartige Reste oder Gruppen, sondern auch ungleichartige:

$$H_2\overset{III}{N}-\overset{II}{O}H \qquad H_3\overset{IV}{C}-\overset{II}{O}H \qquad H_3\overset{IV}{C}-\overset{III}{N}H_2$$

Hydroxylamin	Methylhydroxyl	Methylamin.

Man bewirkt derartige Vereinigungen gewöhnlich vermittelst Reactionen doppelter Umsetzung. So entsteht das Methylhydroxyl (Holzgeist) durch Zusammenwirkung von Jodmethyl (CH_3J) mit Silberhydroxyl (AgOH):

$$CH_3J + AgOH = CH_3.OH + AgJ;$$

das Methylamin durch Zusammenwirkung von Jodmethyl und Ammoniak:

$$CH_3J + NH_3 = CH_3.NH_2 + HJ.$$

Das Dimethyl entsteht durch Einwirkung von Natrium auf Jodmethyl:

$$2CH_3J + Na_2 = C_2H_6 + 2NaJ.$$

Indem das Natrium das Jod entzieht, setzt es die Methylgruppen in Freiheit, die sich dann mit einander verbinden.

Ferner können die mehrwerthigen Atome sich auch mit je zwei und je drei Affinitäten vereinigen (zweiwerthige und dreiwerthige Bindung):

III III	IV IV	IV IV
$N=N$ \ / O	$H_2C=CH_2$	$HC\equiv CH$
Stickstoffoxydul	Aethylen Seite 162	Acetylen Seite 163.

Durch völlige gegenseitige Vereinigung entstehen dann die freien Elemente:

$H-H$	$O=O$	$N\equiv N$	$P=P$ \| \| $P=P$
Wasserstoff	Sauerstoff	Stickstoff	Phosphor.

Diese Weise der Aneinanderlagerung oder Verbindung der Atome im Molecül, nicht mit ihrer ganzen Masse, sondern nach einzelnen Affinitätseinheiten, nennt man chemische Constitution oder chemische Structur der Körper; die sie darstellenden Formeln bezeichnet man als Constitutions- oder Structurformeln. Natürlich wird durch die chemische Structur nicht die wirkliche Lagerung der Atome im Raume bezeichnet, über welche wir nichts wissen. Das Grundprincip der chemischen Structur besteht darin, dass *die Affinitätseinheit eines Atomes sich mit der Affinitätseinheit eines andern Atomes bindet.*

Diese einfachen Verhältnisse werden jedoch durch folgende Umstände complicirt. Wir sahen, dass unter den Elementen der Stickstoffgruppe Phosphor und Antimon sich mit 3 und 5 Atomen Chlor und der Halogene verbinden; dass Schwefel, Selen und Tellur mit 2 und mit 4 Atomen Chlor oder Brom zusammentreten; dass das Jod mit 1 und mit 3 Atomen Chlor und mit 5 Atomen Fluor sich vereinigt. Nur die vierwerthigen Elemente Kohlenstoff und Silicium vermögen, wie 4 Atome Wasserstoff, so auch nicht mehr als 4 Atome der Halogene zu binden:

IV CCl_4	III PCl_3	II SCl_2	I JCl
—	V PCl_5	IV SCl_4	III JCl_3
—	—	—	V JFl_5.

Es ergiebt sich hieraus, dass die Elemente (mit Ausnahme des Kohlenstoffs) in Beziehung zum Chlor (und den Halogenen) nicht eine solche constante Werthigkeit äussern, wie in Beziehung zum Wasserstoff. Phosphor und seine Analogen erscheinen 3- und

5-werthig, die Elemente der Schwefelgruppe 2- und 4-werthig; das Jod endlich erscheint 1-, 3- und 5-werthig.

Diese höhere Werthigkeit der Metalloide äussert sich noch deutlicher und allgemeiner in den mehr beständigen Sauerstoffverbindungen. Wir kennen von den Elementen der betrachteten vier Gruppen folgende Sauerstoffverbindungen, wobei die Glieder einer jeden Gruppe ganz analoge Verbindungen geben:

IV CO_2	III N_2O_3	II (SCl_2)	I Cl_2O
—	V N_2O_5	IV SO_2	III Cl_2O_3
—	—	VI SO_3	V J_2O_5
—	—	—	VII J_2O_7

Die Werthigkeit des Jods (und der Halogene) erreicht hier 7, die der Elemente der Schwefelgruppe 6 Affinitätseinheiten. Die Elemente der Stickstoffgruppe sind sowohl in Beziehung zum Chlor als auch zum Sauerstoff nicht mehr als fünfwerthig. Der Kohlenstoff endlich äussert sowohl zum Wasserstoff als zum Chlor und Sauerstoff nicht mehr als vier Affinitätseinheiten. Noch deutlicher treten diese Verhältnisse, wie wir sehen werden, bei den Hydroxylderivaten der Oxyde, bei den Säuren auf.

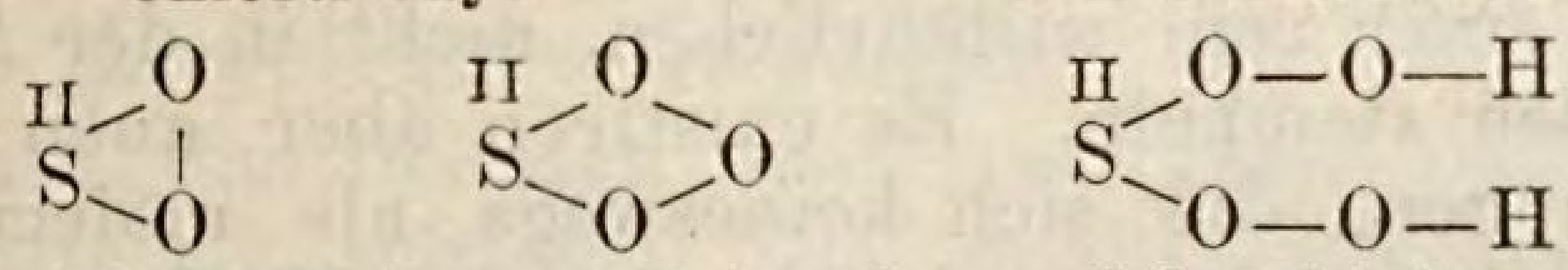
Wir schliessen daher, *dass die Valenz nicht eine absolute, den Elementen an und für sich zukommende Eigenschaft ist* (gleich den Atomgewichten), sondern dass sie als *eine Function der Zusammenwirkung der verschiedenartigen Elemente erscheint.* Im Allgemeinen kann man zweierlei Werthigkeiten unterscheiden: die Wasserstoffwerthigkeit und die Halogen- oder Sauerstoffwerthigkeit. Die Wasserstoffwerthigkeit ist für alle Elemente eine *constante:* für $Cl = 1$, für $O = 2$, für $N = 3$, für $C = 4$. In Beziehung zu Chlor und Sauerstoff scheint die Valenz der meisten Elemente eine wechselnde zu sein; und zwar ändert sie sich, wie aus den oben angegebenen Formeln ersichtlich, für die Elemente der Chlorgruppe von 1 zu 3 zu 5 und zu 7; für die Elemente der Schwefelgruppe von 2 zu 4 zu 6; für den Phosphor und seine Analogen von 3 zu 5. Das regelmässige Ansteigen der Maximalvalenz von $C = 4$ bis $Cl = 7$ spricht für das wirkliche Stattfinden des Wechsels der Valenz. Ob man den Elementen eine wechselnde Valenz zuschreibt, oder aber die Maximalvalenz als wahres Mass annimmt und die niedern Verbindungen als ungesättigte auffasst, ist durchaus gleichgültig, da wir über das Wesen der Valenz keine Vorstellung haben. Wir

werden später sehen, dass diese Veränderlichkeit der Valenz vollen Ausdruck und Verallgemeinerung findet in dem periodischen System der Elemente, welches auf der Gruppirung der Elemente nach der Grösse ihrer Atomgewichte beruht.

In dieser eben dargestellten Weise stellt sich der Begriff der Valenz vom rein empirischen Standpunkt aus betrachtet dar. Es giebt aber noch eine andere Anschauung, welche, die Veränderlichkeit negirend, die Werthigkeit als eine absolute, constante Eigenschaft der Elementaratome betrachtet. Nach dieser Anschauung lässt sich die wahre Werthigkeit oder Atomigkeit nur aus den Wasserstoffverbindungen ableiten; die Halogene sind absolut einwerthig; die Elemente der Sauerstoffgruppe zweiwerthig, die Elemente der Stickstoffgruppe dreiwerthig. Um die constante Atomigkeit für alle Verbindungen durchzuführen, werden verschiedene Annahmen gemacht. Zur Erklärung der Sauerstoffverbindungen nimmt man eine kettenförmige Bindungsweise der zweiwerthigen Sauerstoffatome an, in derselben Art wie sich die Kohlenstoffatome in den Kohlenstoffverbindungen verketten (Seite 182), — wie aus folgenden Formeln ersichtlich:

$$\overset{I}{Cl}-\overset{II}{O}-\overset{II}{O}-\overset{II}{O}-\overset{I}{Cl} \qquad \overset{I}{Cl}-\overset{II}{O}-\overset{II}{O}-\overset{II}{O}-\overset{II}{O}-\overset{I}{H}$$

Chlortrioxyd Ueberchlorsäure



Schwefeldioxyd Schwefeltrioxyd Schwefelsäure

$$\overset{II}{O}=\overset{III}{N}-\overset{II}{O}-\overset{II}{O}-\overset{II}{O}-\overset{III}{N}=\overset{II}{O} \qquad \overset{II}{O}=\overset{III}{N}-\overset{II}{O}-\overset{II}{O}-\overset{I}{H}$$

Stickstoffpentoxyd Salpetersäure.

Darnach erscheint es, dass die Sauerstoffatome sich unbegrenzt kettenartig binden können, ähnlich wie die Kohlenstoffatome in den Kohlenstoffverbindungen. Indessen findet factisch eine Maximalverbindungsfähigkeit der verschiedenen Elementgruppen für Sauerstoff statt, welche sehr regelmässig von Gruppe zu Gruppe variirt (für Chlor = 7, für Schwefel = 6, für Stickstoff = 5, für Kohlenstoff = 4). Jedenfalls muss aber auch bei Annahme der constanten Atomigkeitslehre die Ursache für die verschiedene Anzahl der sich zusammenkettenden Sauerstoffatome in der Natur des anderen Elementes begründet sein. Sodann spricht der Umstand, dass die höchsten Oxyde oder ihre Hydrate (ClO_4H, SO_4H_2, NO_3H) beständiger sind als die niederen (vergl. S. 196) entschieden gegen die kettenartige Bindung der Sauerstoffatome, wie eine solche in den unbeständigen Hyperoxyden stattfindet.

Zur Erklärung der andern Verbindungen nach der constanten Atomigkeitslehre wird ein Unterschied statuirt zwischen atomistischen und molecularen Verbindungen. Atomistische Verbindungen sind solche, welche sich aus der constanten Atomigkeit erklären lassen. Alle andern werden als Molecularverbindungen aufgefasst, entstanden durch Zusammenlagerung von zwei oder mehreren Molecülen auf Grund neu anzunehmender Molecularaffinitäten. So werden die Körper PCl_5, SCl_4, JCl_3 als Additionsproducte von atomistischen Verbindungen mit Chlormolecülen betrachtet:

PCl_3, Cl_2	SCl_2, Cl_2	JCl, Cl_2
Phosphorpenta-chlorid	Schwefel-tetrachlorid	Jod-trichlorid.

Einen Beweis, dass diese Verbindungen anders constituirt seien als die wahren Atomverbindungen, sah man darin, dass dieselben beim Uebergang in Dampfform in einfachere Verbindungen zerfallen; die Molecularverbindungen sollten nicht in Dampfform existiren können. Wir sahen aber, dass die Zersetzung der Molecüle PCl_5, SCl_4 nur eine allmähliche, mit der Temperatur zunehmende ist, und dass dieselben bei niedrigeren Temperaturen unzersetzt in Dampfform existiren (vgl. Seite 146). Auch wahre Atomverbindungen, wie SO_4H_2 und NO_3H, zersetzen sich häufig bei ihrer Verwandlung in Dampf in einfachere Molecüle (vgl. Schwefelsäure).

Besonders beweisend für die Fünfwerthigkeit des Phosphors ist das bei gewöhnlicher Temperatur gasförmige Phosphorpentafluorid PFl_5; auch das Jod bildet ein flüchtiges Pentafluorid JFl_5. Es ist bemerkenswerth, dass allgemein die Metalloide mit den niedrigeren Halogenen (Fluor und Chlor) beständigere und höhere Verbindungen geben als mit Brom und Jod, die ein grösseres Atomgewicht besitzen (vgl. Seite 148). Die Annahme, dass auch Molecularverbindungen in Gasform existiren können, würde ihre Unterscheidung von den atomistischen Verbindungen zu einer rein willkürlichen, nicht in der Natur der Körper selbst liegenden stempeln. Es existiren aber auch andere dampfförmige Verbindungen, die sich keineswegs als moleculare auffassen lassen. So bildet das meist 4- oder 6-werthige Wolfram (WCl_6, $WOCl_4$) ein dampfförmiges Pentachlorid WCl_5, und ebenso das dem Wolfram ganz analoge Molybdän das Pentachlorid $MoCl_5$. Ferner zeigt das meist fünfwerthige Vanadin ($VdOCl_3$) ein dampfförmiges Tetrachlorid $VdCl_4$.

Die Salze des Ammoniaks werden nach der constanten Atomigkeitslehre nicht als Ammoniumverbindungen ($\overset{V}{N}H_4Cl$, $\overset{V}{N}H_4.NO_3$, $SO_4(\overset{V}{N}H_4)_2$ — Seite 133), sondern als Additionsproducte von Ammoniak mit Säuren aufgefasst:

$$NH_3,HCl \quad NH_3,NO_3H \quad (NH_3)_2,SO_4H_2,$$

wodurch die Analogie derselben mit den Metallsalzen als eine räthselhafte erscheint. Ferner lassen sich die Eigenschaften vieler Verbindungen, wie $\overset{V}{P}OCl_3$, $(C_2H_5)_3\overset{V}{P}O$, $(CH_3)_3\overset{IV}{S}.OH$, $(CH_3)_2\overset{IV}{S}O$, $(CH_3)_4\overset{V}{N}.OH$ und anderer, nicht nach der constanten Valenzlehre deuten. Auch die Existenz des Kaliumpermanganats MnO_4K ist mit einer constanten 2- oder 4-Werthigkeit des Mangans nicht vereinbar.

Freilich lässt sich bis jetzt der Annahme von Moleculardditionen noch nicht ganz entrathen, namentlich für die sogenannten Krystallwasserverbindungen; es besteht aber das mit Erfolg angebahnte Bestreben, alle solche Verbindungen aus der höhern Valenz der Elemente abzuleiten. Während mithin die constante Atomigkeitslehre nur die sogenannten atomistischen Verbindungen zusammenfasst, zieht die erweiterte Valenzlehre auch alle andern in den Kreis der Verallgemeinerung.

Vor allem jedoch müssen wir eingedenk sein, dass das Wesen

der chemischen Bindung und die Ursache der Werthigkeit der Atome uns gänzlich unbekannt sind, und dass daher weder die Annahme einer variablen noch einer constanten Valenz eine letzte Erklärung bildet. So lange wir über die wahren Ursachen keine Hypothese besitzen, kann sich unsere Aufgabe nur darauf beschränken, die wechselnden Verbindungsverhältnisse der Atome unter einheitliche Gesichtspunkte zusammenzufassen. Die Annahme einer constanten Valenz, welcher anfangs als der einfacheren der Vorzug zu geben war, hat sich als ungenügend erwiesen. Indem sie wesentliche Unterschiede statuirt, wo solche nicht wahrzunehmen sind, verlässt sie den Boden der Induction. Die Annahme einer variablen Valenz, welche alle Thatsachen berücksichtigt, präjudicirt nichts. Ja, sie findet eine prägnante Analogie in dem Verhalten der Kohlenwasserstoff-radicale. Durch Austritt von Wasserstoff aus den Grenzmolecülen (wie C_2H_6) entstehen Radicale oder Gruppen wachsender Werthigkeit (wie C_2H_5, C_2H_4, C_2H_3, C_2H_2 . .), ähnlich wie die Werthigkeit vom Fluor zum Kohlenstoff zunimmt ($Fl = 19$, $O = 16$, $N = 14$, $C = 12$). Die Gruppe C_2H_2 ist aber 2- und 4-werthig, die Gruppe C_2H_3 1- und 3-werthig. Alles spricht aber dafür, dass die chemischen Elementaratome keine letzten Individua darstellen, sondern aus einer oder mehreren Ursubstanzen zusammengesetzt sind.

Die oben dargelegten Grundsätze der chemischen Structur äussern sich am deutlichsten und am gesetzmässigsten an dem Kohlenstoff. Die Constitution der unzähligen Kohlenstoffverbindungen erklärt sich aus der Vierwerthigkeit der Kohlenstoffatome und ihrer Fähigkeit, sich mit einzelnen Affinitätseinheiten untereinander zu binden. In den andern, sogenannten anorganischen Verbindungen, stellen sich die Valenz- und Structurverhältnisse komplicirter dar und sind weit weniger erforscht worden; aber auch in ihnen äussern sich jetzt schon so viele Regelmässigkeiten, dass dadurch das factische Material bedeutend vereinfacht und übersichtlicher gemacht wird. Die Lehre von der Valenz und Structur ist der erste Versuch, die dem Gesetze der multiplen Proportionen zu Grunde liegenden Thatsachen auf Functionen der Elementaratome zurückzuführen. Da diese Theorie nur factische Verhältnisse zusammenfasst, so kann sie nicht negirt, sondern nur weiter entwickelt werden.

Die Grundlagen der Theorie der Atomigkeit und Structur sind von A. Kekulé aufgestellt worden (1857—1859). Sie bildet eine Verdeutlichung und weitern Ausbau der Typentheorie von Gerhardt, welcher die Idee der verschiedenen Valenz der Atome unbewusst zu Grunde lag.

Sauerstoffverbindungen der Metalloide.

Fast alle Sauerstoffverbindungen der Metalloide sind säurebildender Natur; bei der Zusammenwirkung mit Wasser geben sie Säuren:

$$J_2O_7 + H_2O = 2JO_4H$$

Jodheptoxyd — Ueberjodsäure

$$SO_3 + H_2O = SO_4H_2$$

Schwefeltrioxyd — Schwefelsäure

$$P_2O_5 + 3H_2O = 2PO_4H_3$$

Phosphorpentoxyd — Phosphorsäure.

Umgekehrt, können diese Oxyde durch Entziehung der Elemente des Wassers aus den Säuren entstehen; man bezeichnet sie daher gewöhnlich als Anhydride der entsprechenden Säuren: J_2O_7 als Ueberjodsäure-anhydrid, SO_3 als Schwefelsäure-anhydrid, P_2O_5 als Phosphorsäure-anhydrid u. s. w.

Durch Ersetzung des Wasserstoffs der Säuren durch Metalle entstehen die Salze. Je nach der Zahl der durch Metalle ersetzbaren Wasserstoffatome unterscheidet man die Säuren als einbasische, zweibasische, dreibasische, oder monohydrische, dihydrische, trihydrische etc.

Aehnlich den Metalloiden, sind die Metalle verschiedenwerthig; die einwerthigen Metalle (Natrium, Kalium, Silber) ersetzen je ein Wasserstoffatom, die mehrwerthigen ersetzen mehrere Wasserstoffatome. Es können daher die mehrwerthigen Metalle mehrere Säurereste binden. Es erklärt sich hieraus die Bedeutung z. B. folgender chemischer Formeln:

SO_4K_2	SO_4KNa	$SO_4\overset{II}{Ca}$
Schwefelsaures Kalium	Schwefelsaures Kalium-Natrium	Schwefelsaures Calcium.
NO_3K	$(NO_3)_2\overset{II}{Cu}$	$(NO_3)_3\overset{III}{Bi}$
Salpetersaures Kalium	Salpetersaures Kupfer	Salpetersaures Wismuth.

Anstatt der eben angewandten Benennungen für die Salze gebraucht man häufig auch andere, aus dem Lateinischen abgeleitete. So heissen die Salze der Schwefelsäure Sulfate (z. B. Kaliumsulfat SO_4K_2); die Salze der Salpetersäure — Nitrate (z. B. Natriumnitrat NO_3Na); die der Phosphorsäure — Phosphate,

u. s. w. Die Zeichen der Metalle werden gleichgültig entweder am Anfang, oder am Ende der chemischen Formeln für Salze geschrieben; im letzteren Falle will man damit ausdrücken, dass die Metallatome mit dem Sauerstoff verbunden sind.

1. Sauerstoffverbindungen der Halogene.

Mit Ausnahme des Fluors, können die Halogene Chlor, Brom und Jod mit Sauerstoff Anhydride und Säuren bilden, welche ganz analog constituirt sind, obgleich nicht für jedes Halogen alle Glieder bekannt sind. Die Säuren enthalten ein Atom durch Metalle ersetzbaren Wasserstoffs und sind daher einbasisch.

Das Chlor bildet folgende Anhydride und Säuren:

Anhydride.	Säuren.	
Cl_2O	$ClOH$	Unterchlorige Säure
Cl_2O_3	ClO_2H	Chlorige Säure
(Cl_2O_5)	ClO_3H	Chlorsäure
(Cl_2O_7)	ClO_4H	Ueberchlorsäure.

Die Anhydride Cl_2O_5 und Cl_2O_7 (den Anhydriden J_2O_5 und J_2O_7 entsprechend) sind nicht bekannt. Es existirt aber ein Körper Cl_2O_4, welcher als gemischtes Anhydrid der chlorigen Säure und Chlorsäure betrachtet werden muss.

Die chemische Structur dieser Verbindungen wird durch folgende Formeln ausgedrückt:

$$\overset{I}{Cl}-\overset{II}{O}-\overset{I}{Cl} \qquad \overset{I}{Cl}-\overset{II}{O}-H$$

Unterchlorigsäureanhydrid — Unterchlorige Säure

$$O\overset{III}{Cl}-O-\overset{III}{Cl}O \qquad (\overset{III}{Cl}O)-OH$$

Chlorigsäureanhydrid — Chlorige Säure

$$O_2\overset{V}{Cl}-O-\overset{V}{Cl}O_2 \qquad (\overset{V}{Cl}O_2)-OH$$

Chlorsäureanhydrid — Chlorsäure

$$O_3\overset{VII}{Cl}-O-\overset{VII}{Cl}O_3 \qquad (\overset{VII}{Cl}O_3)-OH$$

Ueberchlorsäureanhydrid — Ueberchlorsäure

$$O\overset{III}{Cl}-O-\overset{V}{Cl}O_2$$

Chlorig-Chlorsäure-anhydrid.

In den Säuren nimmt man die Existenz der einwerthigen Gruppe OH (Hydroxyl oder Wasserrest) an, in welcher der Wasserstoff, bei der Einwirkung von Metallen oder Basen, durch Metalle ersetzt werden kann. Die mit dem Hydroxyl verbundene

Gruppe (ClO_2 oder ClO_3) nennt man Säurerest oder Säureradical. In den Anhydriden sind 2 Säureradicale durch ein Sauerstoffatom gebunden; bei der Einwirkung von Wasser zerfallen sie in 2 Molecüle Säure:

$$\begin{matrix} OCl \searrow \\ OCl \nearrow \end{matrix} O + O \begin{matrix} \nearrow H \\ \searrow H \end{matrix} = \begin{matrix} ClO-OH \\ ClO-OH. \end{matrix}$$

Die Salze der Unterchlorsäure werden *Hyperchlorate* genannt; die der Chlorsäure — *Chlorate;* die der chlorigen Säure — *Chlorite;* die der unterchlorigen Säure — *Hypochlorite.*

Chloroxyd Cl_2O, oder Unterchlorigsäure-anhydrid, entsteht beim Ueberleiten von trockenem Chlorgas über gefälltes und trockenes Quecksilberoxyd in der Kälte:

$$HgO + 2Cl_2 = HgCl_2 + OCl_2.$$

Das entwickelte Gas kann in aufrecht stehenden Cylindern durch Luftverdrängung aufgesammelt werden, oder man condensirt es in einer gebogenen, in einer Kältemischung gekühlten Glasröhre.

Das Chloroxyd ist eine rothbraune, chlorähnlich riechende Flüssigkeit, welche bei $+20^0$ siedet, indem sie sich in einen röthlich gelben Dampf verwandelt. Die Dampfdichte beträgt 43,3 ($H=1$), entsprechend der Formel $Cl_2O = 86,7$. Das Chloroxyd ist sehr unbeständig und zerfällt schon nach wenigen Stunden in Chlor und Sauerstoff. In Berührung mit einer Flamme oder mit Schwefelblumen verpufft es sehr heftig, indem es in Chlor und Sauerstoff zerfällt (s. Seite 196). Es wirkt stark oxydirend und bleichend. In Wasser löst es sich zu wässeriger unterchloriger Säure:

$$Cl_2O + H_2O = 2ClOH.$$

Durch Salzsäure wird es in Wasser und Chlor zerlegt:

$$Cl_2O + 2HCl = H_2O + 2Cl_2.$$

Unterchlorige Säure $ClOH$ ist nur in wässeriger Lösung bekannt. Man erhält dieselbe durch Einleiten von Chlor in Wasser, in welchem frisch gefälltes Quecksilberoxyd suspendirt ist; die Lösung kann destillirt werden. Die concentrirte Lösung ist gelblich gefärbt und zersetzt sich leicht im Licht. Sie wirkt stark oxydirend und bleichend. Die bleichende Wirkung der unterchlorigen Säure, welche auf der Ausscheidung von Sauerstoff im Entstehungszustande beruht, ist doppelt so gross, als die des freien Chlors, wie aus folgenden Gleichungen ersichtlich:

$$Cl_2 + H_2O = 2HCl + O$$
$$2ClOH = 2HCl + O_2.$$

Die unterchlorige Säure ist eine sehr schwache Säure, welche kohlensaure Salze nicht zu zersetzen vermag. Man erhält die Salze (Bleichsalze, siehe Chlorkalk) durch Einwirkung von Chlor in der Kälte auf starke Basen:

$$2NaOH + Cl_2 = NaCl + NaOCl + H_2O.$$

Beim Erhitzen der Lösungen dieser Salze mit verdünnter Salpetersäure destillirt die freie Säure über.

Schüttelt man die wässerige Lösung der unterchlorigen Säure mit Quecksilber, so entsteht ein weisser Niederschlag von $HgO.HgCl_2$, der sich in Salzsäure löst (Salze der unterchlorigen Säure bilden HgO). Es dient dieses Verhalten zur Unterscheidung der unterchlorigen Säure von Chlor, welches unter denselben Bedingungen in Salzsäure unlösliches Hg_2Cl_2 bildet (Reaction von Wolter).

Chlortrioxyd Cl_2O_3, oder Chlorigsäure-anhydrid, entsteht durch Reduction der Chlorsäure, wenn man ein Gemenge von Kaliumchlorat ($KClO_3$) und Salpetersäure mit reducirenden Substanzen, wie Arsentrioxyd As_2O_3, erwärmt:

$$2ClO_3H = Cl_2O_3 + H_2O + O_2.$$

Es entweicht ein grüngelbes Gas, welches bei -20^0 condensirt werden kann. Das Chlortrioxyd ist eine rothbraune Flüssigkeit, welche gegen 0^0 siedet und sich leicht zersetzt. Die Dämpfe explodiren heftig beim Erwärmen über 50^0 oder im Sonnenlicht.

In Wasser löst sich das Chlortrioxyd zu **chloriger Säure** ClO_2H oder $ClO.OH$, welche in freiem Zustande nicht bekannt ist. Mit den Alkalien bildet die chlorige Säure Salze, welche Chlorite genannt werden.

Chlortetroxyd Cl_2O_4 ist das gemischte Anhydrid von Chlorsäure und chloriger Säure, da es durch Wasser oder Alkalien in diese beiden Säuren zerlegt wird:

$$\begin{matrix} ClO \\ ClO_2 \end{matrix}\!\!>\!O + H_2O = \underset{\text{Chlorige Säure}}{ClO.OH} + \underset{\text{Chlorsäure}}{ClO_2.OH}$$

Es bildet sich bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf Kaliumchlorat (ClO_3K); bei schwachem Erwärmen entweicht ein dunkelgelbes Gas, welches sich bei -20^0 zu einer rothgelben Flüssigkeit condensirt, die bei $+9^0$ siedet. Das Chlortetroxyd wirkt stark oxydirend, ist sehr unbeständig und zersetzt sich leicht im Tageslicht mit heftiger Explosion. Man muss daher stets vermeiden Schwefelsäure mit Kaliumchlorat zu mischen. Gefahrlos lässt sich die Bildung des Chlortetroxyds und seine stark oxydirende Wirkung in folgendem Versuche zeigen. In ein spitz zulaufendes Kelchglas mit Wasser bringt man etwas Kalium-

chlorat und einige Stückchen gelben Phosphors; alsdann lässt man aus einer bis zum Boden des Kelchglases eingesenkten Pipette tropfenweise Schwefelsäure zufliessen. Durch Einwirkung des entwickelten Chlortetroxyds verbrennt dann der Phosphor unter dem Wasser mit hellem Licht. Fügt man zu einem Gemenge von Kaliumchlorat mit Zucker conc. Schwefelsäure, so findet eine heftige Verbrennung statt.

Die Gasdichte des Chlortetroxydes ist $= 33$ $(H = 1)$ gefunden worden; die gasförmigen Molecüle besitzen daher die Formel ClO_2 $(= 67{,}3)$. Es ist aber sehr wahrscheinlich, dass bei niedriger Temperatur die Molecüle die verdoppelte Formel Cl_2O_4 besitzen; es wird dies durch die oben angegebene Zersetzungsweise mit Wasser, wie auch durch die volle Analogie des Chlortetroxydes mit dem Stickstofftetroxyd bestätigt, für welches eine Dissociation der Molecüle N_2O_4 in die Molecüle NO_2 nachgewiesen ist.

Chlorsäure ClO_3H oder $ClO_2.OH$ wird durch Zersetzung einer wässerigen Lösung von Baryumchlorat mittelst Schwefelsäure erhalten:

$$\underset{\text{Baryumchlorat}}{(ClO_3)_2\overset{''}{Ba}} + SO_4H_2 = \underset{\text{Baryumsulfat.}}{SO_4\overset{''}{Ba}} + 2ClO_3H$$

Das Baryumsulfat scheidet sich als weisses, unlösliches Pulver aus und wird von der wässerigen Lösung der Chlorsäure abfiltrirt. Die wässerige Lösung kann unter der Luftpumpe bis zum specif. Gewicht 1,28 concentrirt werden; sie enthält dann gegen $40\,^0/_0$ Chlorsäure, ist ölartig und zersetzt sich beim Erwärmen auf 40^0 in Chlor, Sauerstoff und Ueberchlorsäure ClO_4H. Die concentrirte Lösung der Chlorsäure wirkt stark oxydirend; Schwefel, Phosphor, Alkohol, Papier entzünden sich in ihr. Durch Salzsäure wird aus der Chlorsäure und ihren Salzen Chlor ausgeschieden:

$$ClO_3H + 5HCl = 3H_2O + 3Cl_2.$$

Die Salze der Chlorsäure entstehen, neben Chlormetallen, bei der Einwirkung von Chlor in der Wärme auf viele Basen (siehe Kaliumchlorat):

$$6KOH + 3Cl_2 = 5KCl + ClO_3K + 3H_2O.$$

Ueberchlorsäure ClO_4H oder $ClO_3.OH$ ist unter allen Sauerstoffverbindungen des Chlors die beständigste. Sie bildet sich, wie angegeben, durch Zersetzung der Chlorsäure; leichter wird sie aus ihren Salzen abgeschieden. Erhitzt man Kaliumchlorat zum Schmelzen, so entweicht Sauerstoff, und es entsteht Kaliumhyperchlorat:

$$2ClO_3K = ClO_4K + KCl + O_2.$$

Erwärmt man das Kaliumhyperchlorat mit 4 Theilen Schwefelsäure, so destillirt Ueberchlorsäure über:

$$2ClO_4K + SO_4H_2 = SO_4K_2 + 2ClO_4H.$$

Die reine Ueberchlorsäure ist eine bewegliche, farblose Flüssigkeit, welche an der Luft stark raucht; specif. Gewicht 1,78 bei 15°. In der Kälte erstarrt sie, schmilzt gegen 15° und siedet bei 110°. Sie kann nicht aufbewahrt werden, da sie sich nach einigen Tagen unter heftiger Explosion zersetzt. In Berührung mit Phosphor, Papier, Kohle und anderen organischen Substanzen explodirt sie. Auf der Haut erzeugt sie schmerzhafte Wunden. In Wasser löst sich die Ueberchlorsäure mit Zischen und giebt mit einem Molecül Wasser das krystallinische Hydrat $ClO_4H + H_2O$, welches bei 50° schmilzt; die Krystalle rauchen an der Luft und zerfliessen allmählig. Das zweite Hydrat $ClO_4H + 2H_2O$ stellt eine dicke, ölige, der Schwefelsäure ähnliche Flüssigkeit dar, welche bei 208° unverändert siedet. Man erhält es auch beim Eindampfen der wässerigen Lösungen von Ueberchlorsäure und Chlorsäure. Destillirt man das krystallinische Hydrat, so zerfällt es in wasserfreie Ueberchlorsäure und in das zweite Hydrat:

$$2ClO_4H,H_2O = ClO_4H + ClO_4H,2H_2O.$$

Das Brom bildet folgende Sauerstoffverbindungen:

$BrOH$ Unterbromige Säure
BrO_3H Bromsäure
BrO_4H Ueberbromsäure.

Die den Säuren entsprechenden Anhydride sind nicht bekannt. Die Säuren sind den entsprechenden Säuren des Chlors ganz ähnlich.

Unterbromige Säure $BrOH$ entsteht, ähnlich der unterchlorigen Säure, durch Einwirkung von Bromwasser auf Quecksilberoxyd; die wässerige Lösung kann im verdünnten Raume destillirt werden und besitzt alle Eigenschaften der unterchlorigen Säure.

Bromsäure BrO_3H. Salze der Bromsäure entstehen durch Einwirkung von Brom in der Wärme auf die wässerigen Lösungen der Alkalien oder von Barythydrat; aus dem Baryumsalz kann die Bromsäure in wässeriger Lösung mittelst Schwefelsäure abgeschieden werden. Zweckmässiger gewinnt man die freie Säure durch Einwirkung von Brom auf bromsaures Silber oder durch Oxydation von Brom mittelst unterchloriger Säure:

$$5Cl_2O + Br_2 + H_2O = 2BrO_3H + 10Cl.$$

Die wässerige Lösung kann im Vacuum concentrirt werden, bis

zu einem Gehalt von 50,6 % BrO_3H, und entspricht dann nahezu der Formel $BrO_3H + 7H_2O$. Beim Erhitzen zerfällt sie in Brom, Sauerstoff und Wasser.

Ueberbromsäure BrO_4H soll durch Einwirkung von Bromdampf auf Ueberchlorsäure entstehen:

$$ClO_4H + Br = BrO_4H + Cl$$

und der letzteren ganz ähnlich sein.

Das Jod bildet folgende Anhydride und Säuren:

J_2O_5 Jodpentoxyd	JO_3H Jodsäure
(J_2O_7)	JO_4H Ueberjodsäure.

Jodsäure JO_3H. Ihre Salze (Jodate) entstehen, analog denen der Chlorsäure und Bromsäure, durch Auflösen von Jod in einer heissen Lösung von Kalium- oder Natriumhydrat:

$$6KOH + 3J_2 = 5KJ + JO_3K + 3H_2O.$$

Die freie Säure kann durch Oxydation von Jod mit starker Salpetersäure, oder mittelst Chlor erhalten werden; ferner durch Einwirkung von Jod auf Chlorsäure oder Bromsäure, wobei das Jod direct Chlor resp. Brom ausscheidet:

$$2ClO_3H + J_2 = 2JO_3H + Cl_2.$$

Beim Verdunsten der wässerigen Lösung krystallisirt die freie Jodsäure in farblosen rhombischen Tafeln, vom specif. Gewicht 4,63. Die Lösung wirkt stark oxydirend. Auf 170° erhitzt, zerfällt die Jodsäure in Wasser und Jodsäureanhydrid:

$$2JO_3H = J_2O_5 + H_2O.$$

Durch Salzsäure wird sie ähnlich der Chlorsäure zersetzt $2JO_3H + 10HCl = J_2 + 5Cl_2 + 6H_2O$. Durch Reductionsmittel (wie H_2S, SO_2, HJ) wird sie zu Jod reducirt. Ganz analoge Zersetzungen erleidet die Ueberjodsäure.

Jodsäureanhydrid J_2O_5 stellt ein weisses, krystallinisches Pulver dar, welches sich in Wasser zu Jodsäure löst. Bei 300° zerfällt es in Jod und Sauerstoff.

Ueberjodsäure JO_4H entsteht bei der Einwirkung von Jod auf Ueberchlorsäure:

$$2ClO_4H + J_2 = 2JO_4H + Cl_2.$$

Beim Verdunsten der wässerigen Lösung krystallisirt sie mit 2 Molecülen Wasser ($JO_4H, 2H_2O$ — siehe S. 195). Die Krystalle

zerfliessen an der Luft, schmelzen bei 130^0 und zersetzen sich bei höherem Erhitzen in Wasser und Ueberjodsäureanhydrid, welches letztere sogleich in Sauerstoff und Jodsäureanhydrid zerfällt:

$$2(JO_4H + 2H_2O) = J_2O_5 + O_2 + 5H_2O.$$

Die Existenz der Hydrate der Ueberjodsäure und Ueberchlorsäure, wie auch vieler anderer Säuren (siehe Schwefelsäure und Salpetersäure), welche man früher als Molecularverbindungen (S. 185) auffasste, wird jetzt durch die Annahme von Hydroxylgruppen, welche direct mit dem mehrwerthigen Element gebunden sind, gedeutet:

$$ClO_4H + H_2O = \overset{VII}{Cl}O_2(OH)_3$$ Trihydrat oder trihydrische Säure,

$$ClO_4H + 2H_2O = \overset{VII}{Cl}O(OH)_5$$ Pentahydrat oder pentahydrische Säure,

$$ClO_4H + 3H_2O = \overset{VII}{Cl}(OH)_7$$ Heptahydrat oder heptahydrische Säure.

Die Grenzhydrate $Cl(OH)_7$ und $J(OH)_7$, in denen alle 7 Affinitäten der Halogenatome an Hydroxylgruppen gebunden sind, sind nicht bekannt, existiren aber wahrscheinlich in wässeriger Lösung. Indem sie Wasser abgeben und zugleich je 1 O-Atom zweiwerthig an das Halogen gebunden wird, bilden sie die niedrigeren Hydrate — bis zum Monohydrat $ClO_3.OH$. Gleich wie im Monohydrat, ist die Ueberchlorsäure auch in den Polyhydraten einbasisch, indem nur ein Wasserstoffatom durch Metalle ersetzt wird: $ClO_6H_5 + KHO = ClO_4K + 3H_2O$. Dagegen ist die Ueberjodsäure $JO_3.OH$ nicht nur einbasisch, sondern sie vermag als Pentahydrat $JO(OH)_5$, gleich den mehrbasischen Säuren, auch mehrmetallische Salze zu bilden, wie

$$\overset{VII}{J}O\begin{cases}(OH)_3\\(ONa)_2\end{cases} \quad \overset{VII}{J}O\begin{cases}(OH)_2\\(OAg)_3\end{cases} \quad \overset{VII}{J}O(O.Na)_5 \quad \overset{VII}{J}O(OAg)_5.$$

Ferner existiren noch Salze, welche sich von condensirten Polyjodsäuren, wie

$$\begin{matrix}JO\langle^{(OH)_4}\\ \quad\rangle O\\ JO\langle_{(OH)_4}\end{matrix}$$ Dihyperjodsäure etc.

ableiten (vgl. Dischwefelsäure, Dichromsäure etc.). Die Existenz solcher Salze spricht deutlich dafür, dass die Hydrate der Säuren als Hydroxylverbindungen aufgefasst werden müssen, und dass das Jod und die Halogene in ihren höchsten Verbindungsformen in der That 7-werthig sind.

Die Sauerstoffverbindungen der Halogene zeigen in einigen Beziehungen ein den Wasserstoffverbindungen entgegengesetztes Verhalten. Während die Affinität der Halogene zum Wasserstoff

mit steigendem Atomgewicht vom Fluor zum Jod stufenweise abnimmt (Seite 58), nimmt die Affinität zum Sauerstoff dagegen zu (vergl. unten). Das Fluor vermag sich mit Sauerstoff nicht zu verbinden; die Verbindungen des Chlors und Broms sind wenig beständig und im freien Zustande meist nicht bekannt; die Verbindungen des Jods dagegen sind die beständigsten. Hiermit steht in Zusammenhang, dass in den höheren Sauerstoffverbindungen Chlor und Brom durch Jod direct ausgeschieden werden, während bei den Wasserstoff- und Metallverbindungen der Halogene gerade umgekehrt Jod und Brom durch Chlor verdrängt werden.

Ferner zeigen die Sauerstoffverbindungen die Eigenthümlichkeit, dass ihre Beständigkeit mit steigendem Sauerstoffgehalt zunimmt. Die niedrigsten Säuren $ClOH$, ClO_2H, $BrOH$ sind auch in ihren Salzen sehr unbeständig; sie haben nur einen schwach sauern Charakter und werden selbst durch Kohlensäure aus ihren Salzen ausgeschieden. Am energischsten und stabilsten sind die höchsten Säuren ClO_4H, BrO_3H, JO_3H, in welchen die höhere Valenz der Halogene zur Aeusserung kommt. Ganz ähnlich sind auch in der Schwefel- und Stickstoffgruppe die der Maximalwerthigkeit dieser Elemente entsprechenden Sauerstoffverbindungen die beständigsten (vergl. S. 185).

Das eigenthümliche Verhalten der Sauerstoffverbindungen der Halogene, ihre verschiedene Beständigkeit und Zersetzbarkeit, wie auch ihre Bildungsweisen, finden in ihren thermo-chemischen Beziehungen nähere Aufklärung. Alle Oxydverbindungen des Chlors und Broms sind endothermische, d. h. bei ihrer Bildung aus den Elementen wird Wärme gebunden (vergl. S. 59). Sie entstehen daher nicht durch directe Vereinigung der Elemente; ferner sind sie wenig beständig, zerfallen leicht unter Abgabe von Sauerstoff und wirken daher stark oxydirend. Die bei der Bildung des Chlormonoxydes, ferner der hypothetischen Pentoxyde Cl_2O_5 und Br_2O_5 (bei ihrer Bildung aus den Elementen und Lösen in Wasser) auftretenden Wärmetönungen entsprechen den Symbolen

$$(Cl_2,O-Gas) = -18{,}0 \quad (Cl_2,O_5,Aq) = -20{,}4$$
$$(Br_2,O_5,Aq) = -43{,}5.$$

Dagegen wird bei der Bildung des Jodpentoxydes und der Jodsäure Wärme entwickelt:

$$(J_2,O_5) = +44{,}8 \quad (J,O_3,H) = +57{,}8.$$

Es erklärt sich hieraus ihre Beständigkeit im Verhältniss zu den Chlor- und Bromverbindungen, ferner die direkte Bildung der Jodsäure durch Oxydation von Jod. Vergleicht man die Pentoxyde unter einander, so ergiebt sich, dass bei der Bildung des Brompentoxydes Br_2O_5 am meisten

Wärme gebunden wird; die Affinität des Broms zum Sauerstoff ist mithin am geringsten, die des Jods am grössten. Dasselbe ergiebt sich auch aus der Bildungswärme der Säuren in verdünnter wässeriger Lösung, oder der Kaliumsalze im festen Zustande:

$$(Cl,O_3,H,Aq) = 23,9 \quad (Br,O_3,H,Aq) = 12,4 \quad (J,O_3,H,Aq) = 55,7$$
$$(Cl,O_3,K) = 94,6 \quad (Br,O_3,K) = 87,6 \quad (J,O_3,K) = 128,4.$$

Es erklärt sich hieraus, dass aus der Chlorsäure und Bromsäure Chlor und Brom durch Jod, unter Bildung von Jodsäure, ausgeschieden werden, während Brom auf Chlorsäure nicht einwirkt. Wir werden später sehen, dass auch in der Gruppe des Sauerstoffs, Stickstoffs und Kohlenstoffs die zweiten Glieder (Schwefel, Phosphor und Silicium) in ihren Sauerstoffverbindungen eine grössere Wärmeentwickelung zeigen, als die nächst folgenden Glieder (Selen und Arsen); die ersteren gehören der zweiten, die letzteren der dritten Periode des natürlichen Systems der Elemente an.

2. Sauerstoffverbindungen der Elemente der Schwefelgruppe.

Die Elemente Schwefel, Selen und Tellur verbinden sich mit 2 Atomen Wasserstoff und geben Sauerstoffsäuren, welche ebenfalls 2H enthalten:

$$SH_2 \quad (SO_2H_2) \quad SO_3H_2 \quad SO_4H_2.$$

In diesen Säuren können 1 und 2 Atome Wasserstoff durch Metalle ersetzt werden: sie sind daher zweibasisch. Durch Ersetzung von 1 Atom Wasserstoff entstehen die sogenannten sauren oder primären Salze, während durch Ersetzung beider Wasserstoffe die neutralen oder secundären Salze erhalten werden:

SO_4KH	SO_4K_2
Saures Kaliumsulfat	Neutrales oder Di-Kaliumsulfat.

1. Sauerstoffverbindungen des Schwefels.

—	(SO_2H_2) Hydroschweflige Säure
SO_2 Schwefligsäureanhydrid	SO_3H_2 Schweflige Säure
SO_3 Schwefelsäureanhydrid	SO_4H_2 Schwefelsäure.

Ausser diesen Verbindungen existiren noch einige andere complicirtere, welche wir später betrachten werden. Die Structur der ersteren kann durch folgende Formeln ausgedrückt werden:

$$\overset{IV}{O{=}S{=}O} \qquad O{=}\overset{IV}{S}{<}^{OH}_{OH} \text{*)}$$

Schwefeldioxyd — Schweflige Säure

$$O{=}\overset{VI}{S}{=}O \qquad O{=}\overset{VI}{S}{<}^{OH}_{OH}$$
$$\quad \| \qquad\qquad \|$$
$$\quad O \qquad\qquad O$$

Schwefeltrioxyd — Schwefelsäure.

Schwefeldioxyd SO_2 oder Schwefligsäureanhydrid entsteht beim Verbrennen von Schwefel oder einigen Schwefelverbindungen an der Luft:

$$S + O_2 = SO_2$$
1 Volum 1 Volum.

Aehnlich wie durch freien Sauerstoff, wird die Verbrennung auch durch Einwirkung von einigen, ihren Sauerstoff leicht abgebenden Metalloxyden bewirkt (wie Kupferoxyd, Manganhyperoxyd). Am geeignetsten stellt man das Schwefeldioxyd im Laboratorium durch Erhitzen von Schwefelsäure mit Quecksilber oder Kupfer dar:

$$2SO_4H_2 + Cu = \underset{\text{Kupfersulfat.}}{SO_4Cu} + SO_2 + 2H_2O$$

Aehnlich wird die Schwefelsäure auch durch Erhitzen mit Kohle zersetzt:

$$2SO_4H_2 + C = 2SO_2 + CO_2 + 2H_2O.$$

Man erhält aber dann ein Gemenge von Schwefeldioxyd- und Kohlendioxydgas, welches nur schwer zu trennen ist. Wegen seiner Löslichkeit in Wasser muss das Schwefeldioxydgas über Quecksilber aufgefangen werden.

Das Schwefeldioxyd ist ein farbloses Gas, von erstickendem Geruch. Seine Gasdichte beträgt 31,9 ($H = 1$) entsprechend der Molecularformel $SO_2 = 63{,}9$. Es verdichtet sich bei -15^0 C., oder unter dem Druck von 2 Atmosphären bei gewöhnlicher

*) Die Structur der schwefligen Säure muss wahrscheinlich durch die Formel $H{-}\overset{VI}{SO_2}{-}OH$ ausgedrückt werden, nach welcher 1 Atom H mit Schwefel verbunden, das andere aber als Hydroxyl enthalten ist. Es ergiebt sich dies aus der Betrachtung der Kohlenstoffverbindungen der schwefligen Säure. In Verbindungen existiren wahrscheinlich beide Structurfälle, da zwei isomere Reihen von neutralen Aethern der schwefligen Säure bekannt sind.

Temperatur, zu einer farblosen Flüssigkeit, vom specifischen Gewicht 1,45, welche bei —76° krystallinisch erstarrt und bei —10° siedet. Beim Verdunsten absorbirt das flüssige Schwefeldioxyd viel Wärme; giesst man auf Quecksilber, welches sich in einem Thontiegel befindet, flüssiges SO_2 und beschleunigt man die Verdunstung des letzteren durch Aufblasen von Luft, so erstarrt das Quecksilber. Wasser löst unter Wärmeentwickelung gegen 50 Volume Schwefeldioxydgas, welches beim Erwärmen wieder völlig ausgeschieden wird; die Lösung zeigt alle chemischen Eigenschaften des freien Gases.

Das Schwefeldioxyd besitzt ziemlich grosse Verwandtschaft zum Sauerstoff. Im trockenen Zustande vereinigen sich beide Gase, wenn man ihr Gemenge über schwach erhitzten Platinschwamm *) leitet; es bildet sich dabei Schwefeltrioxyd:

$$\underset{\text{2 Volume}}{2SO_2} + \underset{\text{1 Volum.}}{O_2} = 2SO_3.$$

In wässeriger Lösung absorbirt das Dioxyd an der Luft allmählich Sauerstoff unter Bildung von Schwefelsäure:

$$SO_2 + H_2O + O = SO_4H_2.$$

Schneller geschieht die Oxydation des wässerigen Schwefeldioxyds zu Schwefelsäure durch die Einwirkung der Halogene Chlor, Brom und Jod:

$$SO_3H_2 + H_2O + Cl_2 = SO_4H_2 + 2HCl.$$

Durch die Affinität des Halogens zum Wasserstoff und der schwefligen Säure zum Sauerstoff wird hier die Zersetzung eines Molecüls Wasser bewirkt. Fügt man zu einer Jodlösung schweflige Säure, so wird dieselbe entfärbt.

Aehnlich entzieht das Schwefelsäureanhydrid und seine Lösung (die schweflige Säure) vielen sauerstoffreichen Verbindungen Sauerstoff; es wirkt daher stark reducirend, während es selbst zu Schwefelsäure oxydirt wird. So wird die Chromsäure zu Chromoxyd reducirt; die rothe Lösung der Salze der Uebermangansäure wird unter Bildung von Manganoxydulsalzen entfärbt. Auch viele organische Farbstoffe, wie die der Blumen, werden durch SO_2 entfärbt. Es beruht hierauf die Anwendung des SO_2 zum Bleichen von Wolle und Seide, welche durch die gewöhnliche Chlorbleiche (S. 43) stark angegriffen werden.

*) An Stelle von Platinschwamm kann man zweckmässig platinirten Asbest anwenden; letzteren gewinnt man durch Eintauchen von Asbest in Platinchloridlösung, dann in Salmiaklösung und ferneres Trocknen und Glühen.

Andererseits wieder kann das Schwefeldioxyd durch stärkere Reductionsmittel reducirt werden; so wird durch Schwefelwasserstoff aus demselben Schwefel ausgeschieden:

$$SO_2 + 2H_2S = 2H_2O + 3S.$$

Sind beide Gase durch andere neutrale Gase stark verdünnt, so ist die Einwirkung nur eine sehr langsame.

Ein Gemenge von gleichen Volumen SO_2 und Cl_2 vereinigt sich im directen Sonnenlicht zu Chlorsulfuryl SO_2Cl_2 (Seite 211). Lässt man Schwefeldioxyd auf erwärmtes Phosphorchlorid einwirken, so entsteht neben Phosphoroxychlorid der Körper $SOCl_2$:

$$SO_2 + PCl_5 = SOCl_2 + POCl_3.$$

Das Chlorthionyl $SOCl_2$ kann als Schwefeldioxyd betrachtet werden, in welchem 1 Atom Sauerstoff durch 2 Atome Chlor ersetzt ist. Es ist eine farblose Flüssigkeit von scharfem Geruch, welche bei 78^0 siedet. Durch Wasser wird es in Chlorwasserstoff und schweflige Säure zersetzt:

$$SOCl_2 + 2H_2O = SO_2 + H_2O + 2HCl.$$

Schweflige Säure SO_3H_2 ist in freiem Zustande nicht bekannt, aber wahrscheinlich in der wässerigen Lösung von SO_2 enthalten. Kühlt man die concentrirte Lösung auf 0^0 ab, so scheiden sich farblose cubische Krystalle aus, von der Zusammensetzung $(SO_2 + 15H_2O)$ oder $(SO_3H_2 + 14H_2O)$. Bei längerem Stehen der wässerigen Lösung, namentlich im Sonnenlicht, scheidet sie, unter Bildung von Schwefelsäure, Schwefel ab:

$$3SO_2 + 2H_2O = 2SO_4H_2 + S.$$

Die schweflige Säure ist zweibasisch und giebt zwei Reihen von Salzen: die primären (SO_3KH) und die secundären (SO_3K_2) Sulfite. Man erhält die Salze durch Sättigen der Basen mit SO_2-Lösung. Wird die schweflige Säure aus ihren Salzen durch stärkere Säuren ausgeschieden, so zerfällt sie in ihr Anhydrid und Wasser:

$$SO_3Na_2 + 2HCl = SO_2 + H_2O + 2NaCl.$$

Thermochemisches Verhalten. Das Schwefeldioxyd ist eine stark exothermische Verbindung; bei seiner Bildung aus festem Schwefel und Sauerstoff werden 71,0 Calorien frei. Bei der Lösung des Schwefeldioxydes in viel Wasser werden weitere 7,7 Calorien entwickelt, so

dass die Bildungswärme der hypothetischen schwefligen Säure in verdünnter wässeriger Lösung (aus Schwefel, Sauerstoff und Wasser) 78,7 Calorien beträgt:

$$(S,O_2)\ \text{Gas} = 71,0 \quad (SO_2,Aq) = 7,7 \quad (S,O_2,Aq) = 78,7.$$

In Folge des grossen Energieverlustes ist das Schwefeldioxyd eine sehr beständige Verbindung; nur bei sehr hohen Temperaturen erleidet es eine theilweise Zersetzung in Schwefel und Sauerstoff. Sein ganzes chemisches Verhalten entspricht völlig seinen thermochemischen Beziehungen, so z. B. die Reduction durch Schwefelwasserstoff:

$$\underset{(71,0)}{SO_2} + \underset{(2\times 4,5)}{2H_2S} = S_2 + \underset{(2\times 58,0)}{2H_2O}\ \text{Gas} \ldots (+36,0\ \text{Cal.})$$

Ueber sein Verhalten zu Sauerstoff siehe Seite 203.

Hydroschweflige Säure SO_2H_2 (oder $S_2O_4H_2$). Fügt man zu der wässerigen Lösung der schwefligen Säure Zink, so löst sich das Zink auf, ohne dass Wasserstoff ausgeschieden wird. Man erhält eine gelbliche Lösung, welche Indigo- und Lackmuslösung energisch entfärbt. Diese Eigenschaften kommen der in der Lösung enthaltenen hydroschwefligen Säure zu, welche durch Einwirkung des durch Zink ausgeschiedenen Wasserstoffs auf ein zweites Molecül SO_3H_2 entsteht:

$$SO_3H_2 + Zn = SO_3Zn + H_2 \quad \text{und}$$
$$SO_3H_2 + H_2 = SO_2H_2 + H_2O.$$

Die reine wässerige Lösung der Säure erhält man durch Zersetzung ihrer Salze. Die Lösung besitzt eine orangegelbe Farbe, wirkt stark reducirend und bleichend und zersetzt sich bald unter Ausscheidung von Schwefel. Die stark bleichende Wirkung dieser niedrigsten Sauerstoffverbindung des Schwefels erinnert an das gleiche Verhalten der niedrigsten Sauerstoffverbindungen des Chlors und Broms.

Beständiger als die freie Säure sind ihre Salze. Das Natriumsalz wird durch Einwirkung von Zinkspähnen auf die concentr. Lösung von primärem Natriumsulfit erhalten. Seine Zusammensetzung ist noch nicht sicher ermittelt; sie entspricht entweder der Formel SO_2HNa oder $S_2O_4Na_2$. An der Luft absorbiren die Lösungen der Salze rasch Sauerstoff und gehen in Salze der schwefligen Säure über.

Zwei eigenthümliche Oxyde des Schwefels, welche indessen keine entsprechenden Säuren und Salze bilden, sondern mehr den Hyperoxyden gleichen, sind das Schwefelsesquioxyd und das Schwefelheptoxyd.

Schwefelsesquioxyd S_2O_3 entsteht beim Auflösen von Schwefelblumen in wasserfreiem Schwefelsäureanhydrid und scheidet sich in blauen Tröpfchen aus, die zu einer malachit-ähnlichen Masse erstarren. Es zersetzt sich allmählich, rascher beim Erwärmen, in SO_2 und Schwefel. Durch Wasser wird es sehr heftig unter Bildung von Schwefel, SO_2, SO_4H_2 und Polythionsäuren zerlegt. In rauchender Schwefelsäure löst es sich mit blauer Farbe.

Schwefelheptoxyd S_2O_7 entsteht durch Einwirkung der stillen Entladung eines electrischen Stromes von starker Tension auf ein Gemenge von SO_2 und Sauerstoff und scheidet sich in öligen Tropfen ab, die bei 0^0 krystallinisch erstarren. Beim Stehen, namentlich beim Erwärmen, zersetzt es sich allmählich in SO_3 und Sauerstoff:

$$S_2O_7 = 2SO_3 + O.$$

Es raucht stark an der Luft und zersetzt sich mit Wasser in Schwefelsäure und Sauerstoff:

$$S_2O_7 + 2H_2O = 2SO_4H_2 + O.$$

Seine Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist ziemlich beständig. Dieselbe entsteht auch bei der Electrolyse von Schwefelsäure und durch Zusatz von H_2O_2 zu stark gekühlter Schwefelsäure.

Schwefeltrioxyd SO_3 oder Schwefelsäureanhydrid entsteht, wie oben angegeben (S. 199), durch Vereinigung von SO_2 und Sauerstoff unter der Einwirkung von Platinschwamm, oder wenn man SO_2 und Luft über glühendes Eisenoxyd leitet (Wöhler). Ferner kann es durch Erhitzen von Natrium- oder Kaliumpyrosulfat gewonnen werden (s. Seite 210). Man erhält es am bequemsten durch Erhitzen von rauchender (Nordhäuser) Schwefelsäure (S. 209); die entweichenden weissen Dämpfe werden in einer gekühlten Vorlage aufgefangen. Das Schwefeltrioxyd existirt in zwei verschiedenen (polymeren) Modificationen. In der einen Modification, erhalten durch Abkühlen der Dämpfe, bildet es eine weisse, verfilzte, asbestartige Masse, welche nach dem Schmelzen in langen, farblosen Prismen krystallisirt; sie schmilzt gegen 16^0 und siedet bei 46^0. Die Dampfdichte entspricht der Molecularformel SO_3. Beim Aufbewahren unter 25^0 geht sie in die andere, sogenannte feste Modification über, welche erst oberhalb 50^0 schmilzt, unter Umwandlung in die flüssige Modification.

Nach neueren Untersuchungen von Weber sind beide Modificationen nicht reines Anhydrid, sondern wasserhaltiges. Das reine Anhydrid erhält man aus dem gewöhnlichen, asbestartigen, durch wiederholte vorsichtige Destillation in einer zugeschmolzenen Glasröhre. Es bildet eine leicht bewegliche Flüssigkeit, vom sp. Gewicht 1,940 bei 16^0, welche zu langen, durchsichtigen, dem Salpeter ähnlichen Krystallnadeln erstarrt. Die Krystalle schmelzen bei $14{,}8^0$ und sieden bei $46{,}2^0$. Durch Aufnahme einer geringen Menge Feuchtigkeit gehen die durchsichtigen Krystalle in die asbestartigen Nadeln des gewöhnlichen Anhydrids über.

Das Schwefeltrioxyd raucht stark an der Luft und zieht sehr energisch Wasserdämpfe an. Wirft man es in Wasser, so löst es sich mit starkem Zischen zu Schwefelsäure ($SO_3 + H_2O =$

SO_4H_2). Beim Durchleiten der Dämpfe durch eine glühende Röhre, zersetzt es sich in SO_2 und Sauerstoff.

Thermochemisches Verhalten. Bei der Vereinigung von Schwefeldioxyd mit Sauerstoff zu flüssigem Schwefeltrioxyd werden 32,1 Cal. entwickelt, so dass die Bildungswärme desselben aus den Elementen 103,2 Calor. beträgt:

$$(SO_2,O) \text{ flüssig} = 32{,}1 \qquad (S,O_3) \text{ flüssig} = 103{,}2,$$

da die Bildungswärme des Schwefeldioxydes = 71,0 Cal. Gewöhnlich entsteht bei einer Reaction, wenn die Möglichkeit der Bildung mehrerer Körper gegeben ist, dasjenige Produkt, welches die grösste Wärmemenge entwickelt; so verbrennt Kohle nicht zu CO, sondern zu CO_2. Bei der Verbrennung des Schwefels dagegen entsteht fast ausschliesslich SO_2 und nur sehr wenig SO_3. Es erklärt sich das aus der geringen Beständigkeit des Trioxydes, welches in der Rothgluth leicht in SO_2 und Sauerstoff zerfällt.

Ferner ist zu berücksichtigen, dass bei der Bildung von complicirteren Verbindungen eine grössere Anzahl von Atomen oder Molecülen gleichzeitig zusammen wirken müssen, und daher, wenigstens bei Mitwirkung von Gasen, die einfacheren Verbindungen leichter entstehen können. Es ist daher begreiflich, dass Reactionen, wie $S_2 + 3O_2 = 2SO_3$, $N_2 + 3H_2 = 2NH_3$ oder $C_2 + 4H_2 = 2CH_4$, gewöhnlich nicht stattfinden. Sodann kommt noch der Umstand in Betracht, dass bei allen eine hohe Bildungswärme aufweisenden und in der Hitze zersetzbaren Körpern die Bildungswärme gleichzeitig entzogen oder abgeleitet werden muss, damit ihre Entstehung überhaupt stattfinden könne. Es erklären sich hieraus viele, den thermochemischen Grundsätzen scheinbar widersprechende Erscheinungen — dass z. B. Reactionen, welche eine geringere Wärme entwickeln, häufig leichter eintreten, als die mit einer grösseren Wärmeentwickelung. Auf einer solchen Wärmeableitung beruht vielleicht auch die sog. katalytische Wirkung des Platins und anderer Edelmetalle, z. B. bei der Reaction $SO_2 + O = SO_3$. Ferner die grössere Reactionsfähigkeit vieler Körper, wenn sie eine galvanische Kette bilden, wobei die chemische Energie in Form von Electricität abgeleitet wird, — so die Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur bei der Entstehung des Polarisationsstromes.

Beim Lösen von Schwefeltrioxyd in viel Wasser, wobei wässerige Schwefelsäure gebildet wird, werden 39,1 Cal. entwickelt; die Bildung der wässerigen Schwefelsäure aus Schwefel, Sauerstoff und Wasser beträgt daher (mit Hinzurechnung der Bildungswärme von SO_3) 142,4 Cal.:

$$(SO_3,Aq) = 31{,}0 \qquad (S,O_3,Aq) = 142{,}4.$$

Zählt man zu letzterer Zahl die Bildungswärme des flüssigen Wassers hinzu (68,3 Cal.), so erhält man die Bildungswärme der Schwefelsäure ($SO_4H_2 = SO_3 + H_2O$) aus den Elementen in verdünnter wässeriger Lösung:

$$(S, O_4, H_2, Aq) = 210{,}7.$$

Die Lösungswärme der wasserfreien Schwefelsäure in viel Wasser beträgt 17,8 Cal.; demnach ist die Bildungswärme der wasserfreien Schwefelsäure aus den Elementen 210,7—17,8 = 192,9:

$$(SO_4H_2, Aq) = 17,8 \quad (S, O_4, H_2) = 192,9.$$

Ueber die Beziehungen zur Selensäure und Tellursäure siehe Seite 216.

Schwefelsäure SO_4H_2. Die Schwefelsäure ist schon seit den ältesten Zeiten bekannt und findet eine sehr ausgedehnte Anwendung in der Technik und den Gewerben. Sie entsteht, ausser nach den schon erwähnten Reactionen, durch Oxydation von Schwefel mittelst Salpetersäure. Im Grossen wurde sie früher durch Erhitzen von Eisenvitriol gewonnen, gegenwärtig aber wird sie fast ausschliesslich nach dem sogenannten englischen Bleikammerprocess in grossen Mengen fabrikmässig dargestellt. Es beruht dieses Verfahren auf der Ueberführung von SO_2 in SO_4H_2. Schwefel oder Schwefelkies (FeS_2) wird in Oefen verbrannt, und das entwickelte Schwefeldioxyd zugleich mit Luft in eine Reihe von grossen, aus Bleiplatten construirten Kammern geleitet, in welchen sie mit Salpetersäure und Wasserdämpfen in vielfache Berührung kommen. Durch die Zusammenwirkung dieser Substanzen (Schwefeldioxyd, Salpetersäure, Sauerstoff der Luft und Wasser) bildet sich in den Kammern Schwefelsäure, welche sich auf deren Boden ansammelt.

Der in den Bleikammern stattfindende Process ist sehr complicirt, wird durch die Mengen der einwirkenden Körper und die Temperatur beeinflusst und ist bis jetzt noch nicht ganz aufgeklärt. Am einfachsten lässt er sich folgendermassen darstellen. Die Salpetersäure oxydirt bei Gegenwart von Wasser das Schwefeldioxyd zu Schwefelsäure, wobei sie selbst zu Stickstoffoxyd (NO) oder auch Stickstoffdioxyd (NO_2) reducirt wird:

$$3SO_2 + 2NO_3H + 2H_2O = 3SO_4H_2 + 2NO.$$

Das gebildete Stickstoffoxyd wird durch den Sauerstoff der Luft (welche zugleich mit SO_2 in die Kammern dringt) und den zugeführten Wasserdampf wieder in Salpetersäure verwandelt:

$$2NO + 3O + H_2O = 2NO_3H,$$

welche eine neue Menge Schwefeldioxyd in Schwefelsäure überführt. Oder das Stickstoffoxyd verbindet sich mit dem Sauerstoff zunächst zu Stickstofftrioxyd (N_2O_3) und Stickstoffdioxyd (NO_2)*), welche bei Gegenwart von Wasserdampf das Schwefeldioxyd zu Schwefelsäure oxydiren:

*) Nach neuesten Untersuchungen von Lunge und Naeff ist in den Kammergasen nur Stickstofftrioxyd enthalten.

$$SO_2 + H_2O + N_2O_3 = SO_4H_2 + 2NO \text{ und}$$
$$SO_2 + H_2O + NO_2 = SO_4H_2 + NO.$$

Das so regenerirte Stickstoffoxyd unterliegt auf's Neue denselben Umwandlungen. Auf diese Weise kann augenscheinlich ein und dieselbe Menge Salpetersäure, bei genügendem Zutritt von Sauerstoff und Wasser, eine unbegrenzte Menge Schwefeldioxyd in Schwefelsäure verwandeln; das Stickstoffoxyd wirkt dabei gleichsam als Sauerstoffüberträger. In Wirklichkeit aber bilden sich bei diesem Processe aus der Salpetersäure neben Stickstoffoxyd auch geringe Mengen von Stickstoffoxydul und freiem Stickstoff, welche durch den Sauerstoff der Luft nicht mehr oxydirt werden und mit der überschüssigen Luft aus den Kammern entweichen. Es bedarf daher zur Unterhaltung des Processes der beständigen Zuführung einer gewissen Menge Salpetersäure.

In der practischen Ausführung werden durch den entweichenden Stickstoff und die überschüssige Luft zugleich auch die wirksamen Stickstoffoxyde (N_2O_3 und NO_2) mitgeführt und der Einwirkung entzogen. Um den hierdurch verursachten weitern Verlust an Salpetersäure zu vermeiden, werden die entweichenden braunen Gase durch den sog. Gay-Lussac-Thurm geleitet. Derselbe ist aus Bleiplatten gefertigt und mit Coaksstücken gefüllt, über welche beständig conc. Schwefelsäure herabrieselt. Letztere absorbirt vollständig die Stickoxyde N_2O_3 und NO_2, unter Bildung von Nitrosylschwefelsäure (s. S. 224). Aus der am Boden des Thurmes angesammelten Schwefelsäure, der sog. nitrosen Säure, können die Stickoxyde wiedergewonnen und zur Schwefelsäurebildung in den Kammern verwerthet werden. Es geschieht das gegenwärtig in dem sog. Gloverthurm, welcher aus Bleiplatten und feuerfesten Ziegeln gefertigt, zwischen den Schwefelöfen und den Bleikammern eingeschaltet ist. In demselben lässt man über Feuersteine die nitrose Säure (verdünnt mit der vorher gewonnenen Kammersäure) herabrieseln, während die heissen Verbrennungsgase der Schwefelöfen ihr entgegenströmen. Hierbei werden die heissen Gase auf die nöthige Temperatur (70—80°) abgekühlt, aus der Kammersäure wird Wasser verdampft, und zugleich werden die Stickstoffoxyde freigemacht (s. S. 225) und in die Bleikammern übergeführt. Es dient daher der Gloverthurm nicht nur zur völligen Ausnützung der nitrosen Säure, sondern auch zur Concentration der Kammersäure.

Sehr anschaulich lässt sich der Bleikammerprocess in folgendem Laboratoriumsversuche darstellen. Ein grosser Glasballon *A* (Fig. 84, S. 206) vertritt die Stelle der Bleikammer; in seinen Hals sind vermittelst eines Korkes mehrere Glasröhren eingesetzt, welche zur Zuführung der verschiedenen Gase dienen. Im Kölbchen *a* wird, durch Erwärmen von Schwefelsäure mit Quecksilber oder Kupferspähnen, Schwefeldioxyd entwickelt. Das Kölbchen *b* enthält etwas verdünnte Salpetersäure und Kupferspähne, durch deren Einwirkung Stickstoffoxydgas (NO) gebildet wird. Im Kölbchen *c* wird Wasser gekocht zur Erzeugung von Wasserdämpfen. Die Röhre *d* dient zum Zuleiten von Luft, während aus *e* die überschüssigen Gase entweichen. Durch Zusammentreten des Stickstoffoxydes (NO) mit dem Sauerstoff der Luft bilden sich rothe Dämpfe von Stickstoffdioxyd (NO_2) und Stickstoff-

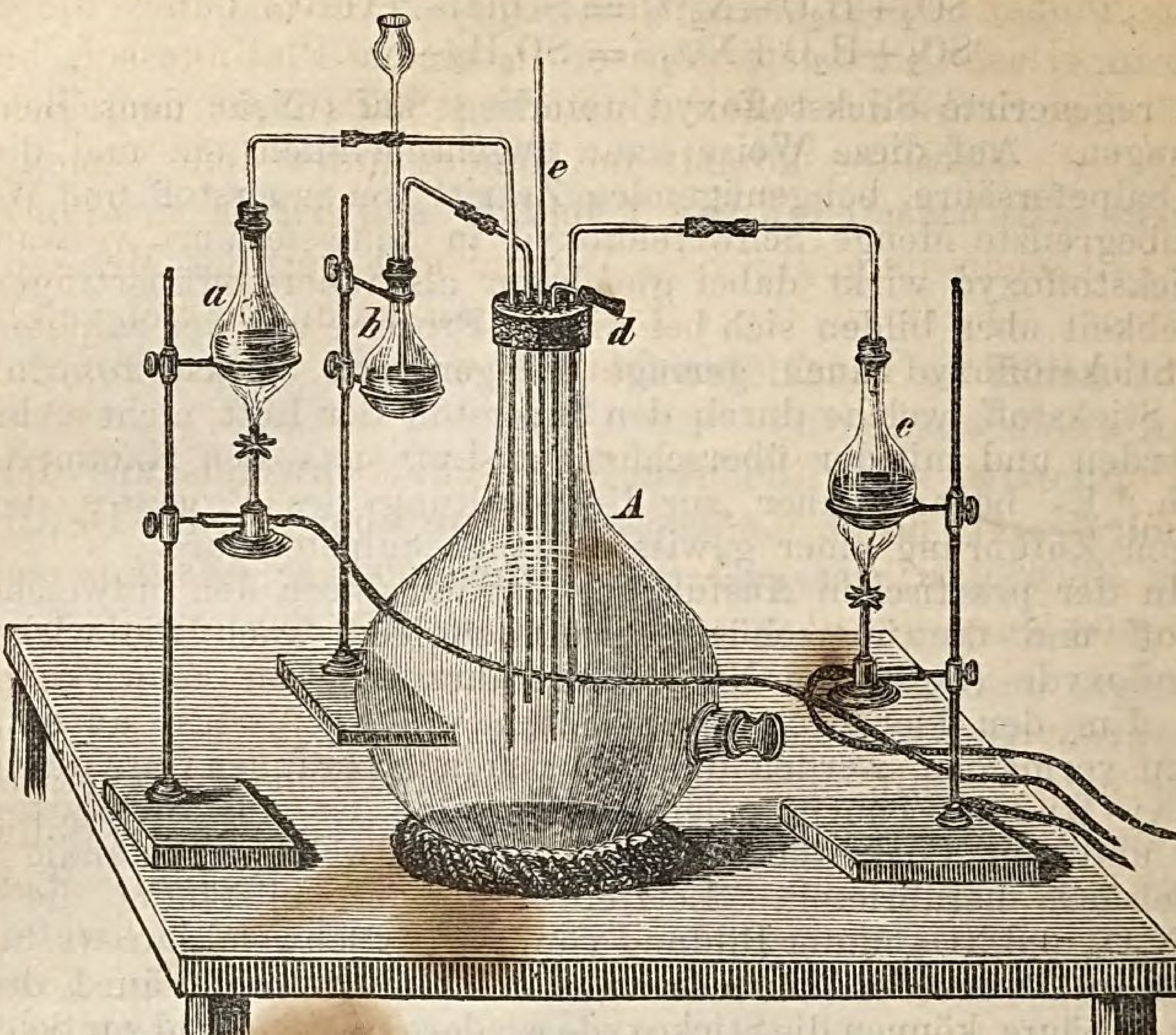


Fig. 84.

trioxyd (N_2O_3), welche bei Gegenwart von Wasserdampf das Schwefeldioxyd in Schwefelsäure überführen (s. S. 205). Das regenerirte Stickstoffoxyd giebt mit dem Sauerstoff der Luft wieder NO_2, welches eine neue Menge SO_2 in Schwefelsäure überführt. Nach einiger Zeit sammelt sich am Boden des Ballons wässerige Schwefelsäure an.

Lässt man anfangs nur SO_2, NO und Luft zusammentreten, ohne Wasserdampf einzuleiten, so bildet sich (unter Mitwirkung der Feuchtigkeit der Luft) der Körper $SO_2{<}^{NO_2}_{OH_2}$ (die sog. Nitrosulfonsäure), welcher die Wände des Ballons mit einem weissen krystallinischen Anfluge bedeckt (vgl. S. 224). Die nämlichen Krystalle, welche Bleikammerkrystalle genannt werden, bilden sich ebenfalls bei der technischen Darstellung der Schwefelsäure, falls nicht genügend Wasserdampf in die Kammern zugeleitet wird. Durch Wasser werden die Kammerkrystalle wieder in Schwefelsäure und Oxyde des Stickstoffs zersetzt.

Die in den Kammern sich ansammelnde Säure, Kammersäure genannt, hat bei richtig geleitetem Process das specifische Gewicht 1,5 (50° nach Beaumé); sie enthält ungefähr 60% SO_4H_2 und 40% Wasser. Zur Concentration wird die Kammersäure anfangs in offenen Bleipfannen erhitzt bis zum specif. Gewicht 1,72 (60° nach Beaumé). Beim weiteren Eindampfen werden

die Bleipfannen stark angegriffen; man erhitzt daher die Säure zuletzt in Glasballons oder besser in einem Platinkessel, bis die rückständige Säure das specif. Gewicht 1,837 (65,5^0 nach Beaumé) erreicht hat. Dieselbe kommt im Handel unter dem Namen rohe englische Schwefelsäure (*Acidum sulfuricum crudum*) vor. Sie enthält noch ungefähr 8% Wasser und geringe Mengen Blei und Arsen. Durch weiteres Eindampfen kann die Schwefelsäure bis auf 95—96% H_2SO_4 concentrirt werden (extra concentrirte Säure).

Unterwirft man die rohe englische Schwefelsäure der Destillation, so geht anfangs wässerige Säure über ($^1/_3$ des Destillats), und bei 330^0 destillirt fast reine Schwefelsäure (*Acidum sulfuricum purum* oder *destillatum*). Dieselbe hat das specif. Gewicht 1,854 bei 0^0 oder 1,842 bei 12^0 und enthält noch ungefähr 1,5% Wasser. Kühlt man diese Säure auf —35^0 ab, so scheiden sich weisse Krystalle aus, die nach mehrfachem Umkrystallisiren bei +10^0,5 schmelzen; es ist das die wasserfreie Schwefelsäure SO_4H_2, auch Schwefelsäuremonohydrat genannt. Leichter gewinnt man die krystallinische Säure, wenn man Schwefelsäure von 96—98% auf 0^0 bis —10^0 kühlt und dann fertige Krystalle einträgt. Es dient dieses Verfahren zur technischen Darstellung von wasserfreier Schwefelsäure; die Krystalle werden durch Centrifugiren von der flüssigen wasserhaltigen Säure getrennt.

Die reine wasserfreie Schwefelsäure SO_4H_2 hat das specif. Gewicht von 1,8372 bei 15^0, ist also leichter, als die etwas wasserhaltende Säure. Erhitzt man die wasserfreie Säure, so entweichen schon bei 40^0 weisse Dämpfe von Schwefelsäureanhydrid; die Flüssigkeit fängt bei 290^0 zu sieden an, und bei 330^0 destillirt wieder die Säure mit 1,5% Wasser über.

Aus diesen Angaben ist ersichtlich, dass die Schwefelsäure schon bei geringer Wärme eine theilweise Zersetzung (Dissociation) in SO_3 und H_2O erleidet, welche beim Abkühlen sich wieder zu Schwefelsäure vereinigen. Die Dampfdichte der Schwefelsäure ist bei 332^0 (also nahe der Siedetemperatur) zu 36,0 (oder 2,5 — Luft = 1) gefunden worden. Bei höheren Temperaturen nimmt dieselbe successive ab, beträgt bei 416^0 24,5 und bleibt dann constant. Es erklärt sich das aus der Dissociation der Schwefelsäuremolecüle, gemäss der Gleichung

$$\underset{1\ \text{Volum}}{SO_4H_2} = \underset{1\ \text{Volum}}{SO_3} + \underset{1\ \text{Volum.}}{H_2O}$$

Die der Molecularformel $SO_4H_2 = 98$ entsprechende Dampfdichte müsste 98/2 = 49 sein, diejenige des Gemenges der Zersetzungsproducte, welche ein doppelt so grosses Volum erfüllen, aber 49/2 = 24,5. Demnach ist die Dissociation der Schwefelsäure bei 416^0 eine vollständige, während sie bei 332^0 etwa 34% beträgt (s. Seite 94).

Die concentrirte Schwefelsäure ist eine dicke, ölartige Flüssigkeit. Kühlt man eine Säure, welche gegen 15 % Wasser enthält, auf 0° ab, so scheiden sich grosse, farblose sechsseitige Prismen des Hydrates $SO_4H_2 + H_2O$ aus, das bei +8,5° schmilzt und bei 205° Wasser ausscheidet. Das zweite Hydrat $SO_4H_2 + 2H_2O$, welches dem Maximum der Contraction entspricht, hat das specif. Gewicht 1,63 und giebt bei 195° Wasser ab. Die concentrirte Schwefelsäure besitzt eine sehr grosse Affinität zum Wasser und absorbirt sehr energisch Wasserdämpfe, weshalb sie auch zum Trocknen von Gasen und in Exsiccatoren Anwendung findet. Sie mischt sich mit Wasser unter sehr starker Wärmeentwickelung, weshalb es praktisch geboten ist, beim Mischen die Säure in dünnem Strahle zum Wasser zu giessen — und nicht umgekehrt — da sonst explosionsartige Erscheinungen auftreten. Bei der Mischung von Schwefelsäure mit Wasser findet eine Contraction des Gemisches statt, deren Maximum dem Hydrate $SO_4H_2 + 2H_2O$ entspricht.

Die Existenz der Hydrate der Schwefelsäure findet, ähnlich wie bei der Ueberjodsäure (S. 195), in der Annahme von Hydroxylgruppen Erklärung:

$SO_4H_2 + 2H_2O = S(OH)_6$ Hexahydroxylschwefelsäure

$SO_4H_2 + H_2O = SO(OH)_4$ Tetrahydroxylschwefelsäure

$SO_4H_2 = SO_2(OH)_2$ Normale Schwefelsäure.

Sowohl die Tetra- als die Hexahydroxylschwefelsäure bilden bei der Einwirkung von Basen nur Salze der normalen zweibasischen Schwefelsäure; Salze, in denen mehr H-Atome durch Metalle ersetzt sind, wie bei der Ueberjodsäure, sind nicht bekannt.

Die Affinität der Schwefelsäure zum Wasser ist so gross, dass dieselbe vielen Substanzen Wasserstoff und Sauerstoff unter Bildung von Wasser entzieht. Viele organische Stoffe enthalten ausser Kohlenstoff noch Wasserstoff und Sauerstoff, in demselben Verhältniss, in welchem diese Elemente Wasser bilden. Entzieht man solchen Substanzen H und O, so hinterbleibt der Kohlenstoff. Es erklärt sich hieraus die verkohlende Wirkung der Schwefelsäure auf Holz, Zucker, Papier. Bei der Einwirkung auf Alkohol (C_2H_6O) erzeugt die Schwefelsäure ölbildendes Gas C_2H_4 (Seite 162).

Leitet man die Dämpfe der Schwefelsäure über rothglühende poröse Körper (wie Ziegelstücke), so zerfällt sie in Schwefeldioxyd, Wasser und Sauerstoff:

$$SO_4H_2 = SO_2 + H_2O + O.$$

Es beruht hierauf ein in der Technik angewandtes Verfahren zur Darstellung von Sauerstoff; das gebildete Schwefeldioxyd wird

durch Wasser absorbirt und wieder in Schwefelsäure verwandelt. Durch Erhitzen mit vielen Körpern, wie Schwefel, Phosphor, Kohle und einigen Metallen (Quecksilber, Kupfer), wird die Schwefelsäure zu Schwefeldioxyd reducirt (S. 197). Sie löst fast alle Metalle unter Bildung von Salzen, nur Blei und Platin und einige andere werden fast gar nicht angegriffen. Sie ist eine sehr starke Säure und scheidet beim Erhitzen die meisten andern Säuren aus ihren Salzen aus; es beruht hierauf ihre Anwendung zur Darstellung von Salzsäure und Salpetersäure. Unter den Salzen der Schwefelsäure charakterisirt sich das Baryumsalz (SO_4Ba) durch seine Unlöslichkeit in Wasser und Säuren; es erzeugt daher Schwefelsäure in den Lösungen der Baryumsalze einen weissen pulverförmigen Niederschlag, welcher zur Entdeckung kleiner Mengen Schwefelsäure dienen kann.

Pyroschwefelsäure oder Dischwefelsäure $S_2O_7H_2$. Entzieht man zwei Molecülen Schwefelsäure ein Molecül Wasser, so resultirt der Körper $S_2O_7H_2$, dessen Bildungsweise und Structur durch folgende Formeln zur Anschauung gebracht werden:

$$\begin{matrix} SO_2\begin{matrix}\diagup OH\\ \diagdown OH\end{matrix} \\ SO_2\begin{matrix}\diagup OH\\ \diagdown OH\end{matrix}\end{matrix} - H_2O = \begin{matrix} SO_2\begin{matrix}\diagup OH\\ \diagdown \end{matrix} \\ O \\ SO_2\begin{matrix}\diagup \\ \diagdown OH\end{matrix}\end{matrix}$$

Da dieser Körper 2 Hydroxylgruppen enthält, so ist er eine zweibasische Säure; ausserdem aber stellt er seiner Entstehung nach ein Anhydrid vor. Wir werden in der Folge sehen, dass fast alle mehrbasischen Säuren, wie die Phosphorsäure $PO(OH)_3$, die Kieselsäure $SiO(OH)_2$, die Chromsäure $CrO_2(OH)_2$, durch Condensation mehrerer Molecüle unter Austritt von Wasser ähnliche Derivate zu bilden befähigt sind, welche Poly- oder Pyro-Säuren genannt werden.

Die Dischwefelsäure ist in der sogenannten rauchenden oder Nordhäuser Schwefelsäure *(Acidum sulfuricum fumans)* enthalten, welche durch Erhitzen von entwässertem Eisenvitriol ($FeSO_4$) erhalten wird. Letztere bildet eine dicke, ölartige, an der Luft stark rauchende Flüssigkeit, vom specifischen Gewicht 1,85—1,9. Kühlt man dieselbe ab, so scheidet sich die Dischwefelsäure $S_2O_7H_2$ in grossen farblosen Krystallen ab, welche bei 35° schmelzen. Bei Erwärmen zerfällt sie in Schwefelsäure und Schwefeltrioxyd, welches sich verflüchtigt:

$$S_2O_7H_2 = SO_4H_2 + SO_3.$$

Umgekehrt kann die Dischwefelsäure durch Auflösen von SO_3 in Schwefelsäure erhalten werden:

$$SO_4H_2 + SO_3 = S_2O_7H_2.$$

Es beruht hierauf auch die Darstellung der rauchenden Schwefelsäure, welche als eine Lösung von SO_3 (oder $S_2O_7H_2$) in überschüssiger Schwefelsäure betrachtet werden kann.

In der Technik wird die rauchende Schwefelsäure aus Schwefelkiesen FeS_2 gewonnen (gegenwärtig nur in Böhmen). Durch Verwittern der Kiese an der Luft entstehen schwefelsaures Eisenoxydul und Eisenoxyd, die mit Wasser ausgelaugt werden. Die Lösung wird eingedampft und in Flammöfen geröstet, wodurch das Oxydulsalz in Oxydsalze übergeführt wird. Letztere werden dann aus thönernen Retorten destillirt, wobei Schwefelsäure und Schwefelsäureanhydrid übergehen, die in Vorlagen aufgefangen werden:

$$Fe_2(SO_4)_3 = Fe_2O_3 + 3SO_3$$

$$Fe_2\begin{cases}(SO_4)_2\\(OH)_2\end{cases} = Fe_2O_3 + SO_3 + SO_4H_2.$$

Der Rückstand, aus rothem Eisenoxyd bestehend, findet als Colcothar (*caput mortuum*) als Farbe und zum Poliren Anwendung.

In neuester Zeit kommt im Handel an Stelle der flüssigen rauchenden Schwefelsäure die feste krystallinische Pyroschwefelsäure $S_2O_7H_2$ vor. Man gewinnt dieselbe durch Einleiten der theoretischen Menge Schwefelsäureanhydrid in concentrirte Schwefelsäure (s. oben). Die Darstellung des Schwefeltrioxydes geschieht gegenwärtig nach zwei verschiedenen Verfahren.

Nach dem Verfahren von Winkler zersetzt man zunächst Schwefelsäure von 66° B durch Einfliessenlassen in bis zur Rothgluth erhitzte Retorten. Das so erhaltene Gasgemenge von SO_2, O und H_2O (s. S. 208) wird weiter in einem Coaksthurm, in welchem conc. Schwefelsäure herabrieselt, vom Wasserdampf befreit und das trockene Gemenge von Schwefeldioxyd und Sauerstoff über erhitzten platinirten Asbest (S. 199) geleitet; das hierbei entstehende Schwefeltrioxyd wird in conc. Schwefelsäure aufgenommen.

Nach dem neueren Verfahren von Wolters stellt man durch Erhitzen von schwefelsaurem Natrium (Natriumsulfat) mit conc. Schwefelsäure Natriumpyrosulfat dar:

$$\underset{\text{Natriumsulfat}}{SO_4Na_2} + SO_4H_2 = \underset{\text{Natriumpyrosulfat.}}{S_2O_7Na_2 + H_2O}$$

Als Zwischenprodukt entsteht hierbei zunächst primäres Natriumsulfat SO_4NaH. Durch weiteres sehr starkes Erhitzen zerfällt das Natriumpyrosulfat in Natriumsulfat und Schwefeltrioxyd:

$$S_2O_7Na_2 = SO_4Na_2 + SO_3.$$

Das entweichende Schwefeltrioxyd wird in Schwefelsäure aufgenommen, während das rückständige Natriumsulfat wieder in Natriumpyrosulfat übergeführt werden kann.

Chloranhydride der Schwefelsäure. Unter Chloranhydriden versteht man die Derivate, welche aus den Hydroxyden durch Ersetzung der Hydroxylgruppen (OH) durch Chlor entstehen. Umgekehrt, gehen die Chloranhydride durch Einwirkung von Wasser in die entsprechenden Säuren über:

$$SO_2\begin{matrix}\diagup Cl\\ \diagdown Cl\end{matrix} + 2H_2O = SO_2\begin{matrix}\diagup OH\\ \diagdown OH\end{matrix} + 2HCl.$$

Eine allgemeine Methode zur Darstellung der Chloranhydride besteht in der Einwirkung von Phosphorchloriden auf die Säuren. Die Schwefelsäure enthält zwei Hydroxylgruppen; sie kann daher zwei Chloranhydride geben.

Das erste Chloranhydrid der Schwefelsäure $SO_2\begin{matrix}\diagup Cl\\ \diagdown OH\end{matrix}$, Sulfurylhydroxylchlorid oder **Chlorsulfonsäure** genannt, bildet sich bei der Einwirkung von 1 Molecül PCl_5 auf 1 Molecül SO_4H_2:

$$SO_2\begin{matrix}\diagup OH\\ \diagdown OH\end{matrix} + PCl_5 = SO_2\begin{matrix}\diagup Cl\\ \diagdown OH\end{matrix} + POCl_3 + HCl;$$

das entstandene $POCl_3$ wirkt auf weitere 2 Mol. SO_4H_2 ein, unter Bildung von Metaphosphorsäure, HCl und Chlorsulfonsäure. Ferner entsteht es durch directe Vereinigung von SO_3 mit HCl. Am zweckmässigsten gewinnt man es, indem man durch SO_4H_2 (15 Th.) Chlorgas leitet und allmählich PCl_3 (7 Th.) zutröpfeln lässt; oder man leitet in feste rauchende Schwefelsäure ($S_2O_7H_2$) HCl-Gas ein, so lange noch Absorption stattfindet, und destillirt dann ab (Otto).

Die Chlorsulfonsäure bildet eine farblose, stark rauchende Flüssigkeit, vom spec. Gew. 1,776 bei 18°, welche bei 155° siedet. Die Dämpfe der Chlorsulfonsäure besitzen bei einer den Siedepunkt wenig übersteigenden Temperatur die normale Dichte, erleiden aber schon gegen 180° eine Dissociation, welche bei 440° vollständig ist und der Zersetzungsgleichung

$$2SO_3ClH = SO_3 + H_2O + SO_2 + Cl_2$$

entspricht. Das Kaliumsalz der Chlorsulfonsäure $SO_2\begin{matrix}\diagup Cl\\ \diagdown OK\end{matrix}$ entsteht durch directe Vereinigung von SO_3 mit KCl.

Das zweite Chloranhydrid SO_2Cl_2 oder **Sulfurylchlorid** *) entsteht: durch Einwirkung von PCl_5 auf SO_3, durch Erhitzen von SO_3HCl auf 180° ($2SO_3HCl = SO_2Cl_2 + SO_4H_2$), wie auch durch directe Vereinigung von SO_2 mit Cl_2 im Sonnenlicht:

$$\underset{\text{1 Volum}}{SO_2} + \underset{\text{1 Volum}}{Cl_2} = \underset{\text{1 Volum.}}{SO_2Cl_2}$$

Am leichtesten erhält man es wenn man Schwefeldioxyd und Chlorgas (gleiche Volumina) in eine geräumige Flasche leitet, in welcher sich etwas Kampher befindet, welches die Vereinigung derselben zu Sulfurylchlorid bewirkt. Es bildet eine farblose bewegliche, stechend riechende und an der Luft schwach rauchende Flüssigkeit, vom specif. Gewicht 1,708

*) Die Gruppe SO_2, welche in der Schwefelsäure mit 2 OH-Gruppen verbunden ist, wird Sulfuryl genannt.

bei 0°, welche bei 70° siedet. Mit Wasser reagirt es bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr langsam und setzt sich allmählig in Schwefelsäure und Chlorwasserstoff um; mit wenig Wasser bildet sich zunächst Chlorsulfonsäure:

$$SO_2{<}^{Cl}_{Cl} + H_2O = SO_2{<}^{Cl}_{OH} + HCl.$$

Die Dampfdichte des Sulfurylchlorids ist bei 184° noch normal, nimmt bei höheren Temperaturen allmählich ab und entspricht bei 440° der Zersetzungsgleichung $SO_2Cl_2 = SO_2 + Cl_2$.

Das Chloranhydrid der Pyroschwefelsäure, **Pyrosulfurylchlorid** $S_2O_5Cl_2$, entsteht durch sehr verschiedene Reactionen, namentlich bei der Einwirkung von PCl_5 oder P_2O_5 auf Chlorsulfonsäure:

$$2SO_2{<}^{Cl}_{OH} - H_2O = \begin{matrix} SO_2{-}Cl \\ {>}O \\ SO_2{-}Cl. \end{matrix}$$

Es bildet eine dicke, an der Luft rauchende Flüssigkeit, vom specif. Gewicht 1,858 bei 0°, welche in ganz reinem Zustande bei 153° siedet. Bei 183—210° zeigt es die normale Dampfdichte; bei höherer Temperatur erleidet es Dissociation, welche bei 440° vollständig ist und der Gleichung $S_2O_5Cl_2 = SO_3 + SO_2 + Cl_2$ entspricht. In Wasser löst sich das Pyrosulfurylchlorid allmählich, ohne Zischen auf, unter Zersetzung in SO_4H_2 und Chlorwasserstoff; mit wenig Wasser entsteht zunächst Chlorsulfonsäure.

Das Seite 200 beschriebene **Chlorthionyl** $SOCl_2$ kann als das Chloranhydrid der schwefligen Säure aufgefasst werden.

A m i d d e r i v a t e d e r S c h w e f e l s ä u r e. Durch Einwirkung von NH_3 auf SO_3 entsteht der Körper $SO_3.2NH_3$, welcher als s u l f a m i n s a u r e s Ammonium $SO_2{<}^{NH_2}_{O.NH_4}$ aufzufassen ist. Er bildet ein weisses Pulver, das aus Wasser krystallisirt werden kann; die Lösung wird durch Baryumsalze nicht gefällt. Lässt man Ammoniak auf $SO_2{<}^{OH}_{Cl}$ einwirken, so entsteht das Ammoniumsalz der D i s u l f i m i d s ä u r e $NH{<}^{SO_2.OH}_{SO_2.OH}$; dieselbe ist dreibasisch, indem alle drei H-Atome durch Metalle ersetzt werden können.

Polythionsäuren.

Unter Polythionsäuren (von θεῖον, Schwefel) versteht man die complicirteren Säuren des Schwefels, welche 2 oder mehrere Atome Schwefel enthalten. Es sind folgende bekannt:

$S_2O_3H_2$ Thioschwefelsäure,

$S_2O_6H_2$ Dithionsäure,

$S_3O_6H_2$ Trithionsäure,
$S_4O_6H_2$ Tetrathionsäure,
$S_5O_6H_2$ Penthationsäure.

Der allgemeine chemische Charakter dieser Säuren stellt sich am einfachsten und deutlichsten in folgenden Structurformeln dar. Man nimmt an, dass in denselben eine oder zwei einwerthige Gruppen SO_3H oder $-\overset{VI}{S}O_2-OH$ enthalten sind, in welcher eine Affinität des Schwefels nicht gesättigt ist. Man nennt diese Gruppe Sulfogruppe; dieselbe ist auch in den organischen Sulfosäuren enthalten und entspricht der säurebildenden Kohlenstoffgruppe CO_2H, welche Carboxyl genannt wird. Von dieser Gruppe deriviren (in anderer Form geschrieben) ebenfalls die oben betrachteten Säuren:

$H.SO_2.OH$	$HO.SO_2.OH$	$O\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup SO_2.OH}{\diagdown SO_2.OH}$
Schweflige Säure	Schwefelsäure	Dischwefelsäure.

Die Polythionsäuren werden durch folgende Structurformeln ausgedrückt:

$HS.SO_3H$	$<\genfrac{}{}{0pt}{}{SO_3H}{SO_3H}$	$S\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup SO_3H}{\diagdown SO_3H}$
Thioschwefelsäure	Dithionsäure	Trithionsäure.

$S_2\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup SO_3H}{\diagdown SO_3H}$	$S_3\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup SO_3H}{\diagdown SO_3H}$
Tetrathionsäure	Pentathionsäure.

Die letzten drei Säuren kann man als Derivate der Schwefelwasserstoffe SH_2, S_2H_2 und S_3H_2 betrachten, in welchen beide Wasserstoffatome durch zwei einwerthige Sulfogruppen ersetzt sind. In der Thioschwefelsäure ist nur 1 H-Atom durch Sulfo ersetzt; die Dithionsäure dagegen entsteht durch directe Vereinigung zweier Sulfogruppen mit ihren freien Affinitäten.

Die **Thioschwefelsäure** $S_2O_3H_2 = SO_2\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup OH}{\diagdown SH}$, gewöhnlich unterschweflige Säure genannt, kann als Schwefelsäure betrachtet werden, in welcher der Sauerstoff einer Hydroxylgruppe durch Schwefel ersetzt ist. Sie ist in freiem Zustande nicht bekannt, da sie, aus ihren Salzen durch stärkere Säuren ausgeschieden, sofort in Schwefeldioxyd, Schwefel und Wasser zerfällt:

$$S_2O_3Na_2 + 2HCl = 2NaCl + SO_2 + S + H_2O.$$

Ihre Salze, *Hyposulfite* genannt, welche für die Praxis wichtig sind (vgl. Natriumhyposulfit), entstehen durch directe Addition von Schwefel an die Salze der schwefligen Säure:

$$SO_3Na_2 + S = S_2O_3Na_2;$$

ähnlich wie durch Addition von Sauerstoff aus den schwefligsauren Salzen schwefelsaure Salze gebildet werden.

Besonders interessant ist die Entstehung der Thioschwefelsäure bei der Einwirkung von Jod auf ein Gemenge von Natriumsulfit und Schwefelnatrium:

$$\left\{\begin{matrix} NaSO_2.ONa \\ NaSNa \end{matrix}\right. + J_2 = \underset{\text{Natriumhyposulfit.}}{\begin{matrix} SO_2.ONa \\ | \\ SNa \end{matrix}} + 2NaJ$$

Umgekehrt wird das Natriumhyposulfit durch Natriumamalgam in SO_3Na_2 und Na_2S gespalten.

Dithionsäure $S_2O_6H_2$ ist nur in wässeriger Lösung bekannt. Bei der Concentration im Vacuum und beim Erhitzen zerfällt sie in Schwefelsäure und Schwefeldioxyd. Ihr Mangansalz entsteht bei der Einwirkung von Schwefeldioxyd auf in Wasser vertheiltes Manganhyperoxyd (MnO_2):

$$MnO_2 + 2SO_2 = S_2O_6Mn.$$

Das Mangansalz wird durch Baryumhydratlösung in das Baryumsalz übergeführt und aus letzterem durch Schwefelsäure die freie Dithionsäure in wässeriger Lösung abgeschieden.

Trithionsäure $S_3O_6H_2$ ist ebenfalls nicht in freiem Zustande bekannt. Ihre Salze entstehen beim Erwärmen einer wässerigen Lösung von primärem Kaliumsulfit mit Schwefelblumen:

$$6SO_3HK + 2S = 2S_3O_6K_2 + S_2O_3K_2 + 3H_2O.$$

Aus ihren Salzen durch andere Säuren ausgeschieden, zerfällt die Trithionsäure sogleich in SO_4H_2, SO_2 und S. Von besonderem Interesse ist ihre Entstehung bei der Einwirkung von Jod auf ein Gemenge von Natriumsulfit und Natriumhyposulfit:

$$\begin{matrix} NaSO_2.ONa \\ NaS.SO_2.ONa \end{matrix} + J_2 = S\begin{matrix} \nearrow SO_2.ONa \\ \searrow SO_2.ONa \end{matrix} + 2NaJ.$$

Tetrathionsäure $S_4O_6H_2$. Ihre Salze entstehen bei der Einwirkung von Jod auf die Lösungen der unterschwefligsauren Salze:

$$\begin{matrix} KS.SO_3K \\ KS.SO_3K \end{matrix} + J_2 = \underset{\text{Tetrathionsaures Kalium.}}{\begin{matrix} S.SO_3K \\ | \\ S.SO_3K \end{matrix}} + 2KJ$$

Die aus den Salzen ausgeschiedene Tetrathionsäure zersetzt sich beim Concentriren der Lösung in SO_4H_2, SO_2 und 2S.

Pentathionsäure $S_5O_6H_2$ entsteht neben Tetrathionsäure beim Durch-

leiten von Schwefelwasserstoff durch eine wässerige Lösung von Schwefeldioxyd:

$$5SO_2+5H_2S = S_5O_6H_2+4H_2O+5S;$$

ferner bei der Einwirkung von S_2Cl_2 auf Baryumhyposulfit:

$$S_2Cl_2+Ba\begin{smallmatrix}\diagup S.SO_3\diagdown \\ \diagdown S.SO_3\diagup\end{smallmatrix}Ba = S\begin{smallmatrix}\diagup S.SO_3\diagdown \\ \diagdown S.SO_3\diagup\end{smallmatrix}Ba + BaCl_2+S.$$

Neuere Untersuchungen lassen die Existenz der Pentathionsäure noch fraglich erscheinen.

Die Polythionsäuren unterscheiden sich von der Schwefelsäure durch die Leichtlöslichkeit ihrer Baryumsalze.

2. Sauerstoffverbindungen des Selens und Tellurs.

SeO_2 Selendioxyd	SeO_3H_2 Selenige Säure
(SeO_3) Selentrioxyd	SeO_4H_2 Selensäure.

Selendioxyd SeO_2 oder Selenigsäureanhydrid entsteht beim Verbrennen von Selen an der Luft oder in Sauerstoff, und bildet lange weisse Nadeln, welche ohne zu schmelzen bei ungefähr 320° sublimiren. In Wasser löst es sich leicht zu **seleniger Säure** SeO_3H_2. Letztere bildet sich ebenfalls beim Auflösen von Selen in concentrirter Salpetersäure. Sie krystallisirt beim Verdunsten der Lösung in grossen farblosen Prismen, welche beim Erhitzen in das Anhydrid und Wasser zerfallen. Durch Schwefeldioxyd wird die selenige Säure, unter Ausscheidung von freiem Selen, reducirt:

$$SeO_3H_2 + 2SO_2 + H_2O = 2SO_4H_2 + Se.$$

Selensäure SeO_4H wird durch Einleiten von Chlorgas in eine wässerige Lösung von seleniger Säure erhalten:

$$SeO_3H_2 + H_2O + Cl_2 = SeO_4H_2 + 2HCl.$$

Die Lösung kann bis zum specif. Gewicht 2,6 concentrirt werden und bildet dann eine ölartige, der Schwefelsäure ähnliche Flüssigkeit, welche 95% SeO_4H_2 enthält. Erhitzt man die Lösung über 280°, so zersetzt sich die Selensäure in SeO_2, O und H_2O. Das Anhydrid der Selensäure ist nicht bekannt.

Die Salze der Selensäure heissen Selenate, die der selenigen Säure Selenite.

Die Tellurverbindungen sind den Selenverbindungen sehr ähnlich.

Tellurdioxyd TeO_2 entsteht beim Verbrennen von Tellur und bildet eine weisse krystallinische Masse, welche in der Rothglühhitze schmilzt

und sublimirt. In Wasser ist es fast unlöslich. Die **tellurige Säure** TeO_3H_2 entsteht durch Auflösen von Tellur in concentrirter Salpetersäure und wird aus dieser Lösung durch Wasser, in welchem sie schwer löslich ist, als weisse amorphe Masse ausgeschieden. Beim Erwärmen spaltet sie sich leicht in TeO_2 und Wasser.

Tellursäure TeO_4H_2. Durch Schmelzen von Tellur oder Tellurdioxyd mit Salpeter erhält man das Kaliumtellurat TeO_4K_2, aus welchem durch Schwefelsäure die freie Tellursäure ausgeschieden werden kann. Dieselbe krystallisirt aus der wässerigen Lösung mit 2 Mol. H_2O ($TeO_4H_2 + 2H_2O$) in grossen farblosen Prismen, welche bei 100° alles Wasser verlieren und zu einem weissen Pulver von Tellursäure TeO_4H_2 zerfallen. Letztere löst sich nur schwierig in Wasser und zeigt nur eine schwachsaure Reaction. Beim vorsichtigen Erhitzen zerfällt die Tellursäure in Wasser und das Anhydrid TeO_3, welches eine gelbe, in Wasser unlösliche Masse bildet, die bei weiterem Erhitzen sich in TeO_2 und Sauerstoff zerlegt.

Die Affinität der Elemente der Sauerstoffgruppe zu den Halogenen scheint, umgekehrt wie bei den Verbindungen mit Wasserstoff (S. 117), mit Erhöhung der Atomgewichte vom Sauerstoff zum Tellur successive zuzunehmen; OCl_2 ist sehr unbeständig und wird unter Wärmeabsorption gebildet (S. 196), SCl_2 und SCl_4 existiren nur bei niederen Temperaturen, während $SeCl_4$, $TeCl_2$ und $TeCl_4$ selbst in Gasform bestehen. Aehnlich scheinen sich auch die Sauerstoffverbindungen von Schwefel, Selen und Tellur zu verhalten. Die thermochemischen Verhältnisse zeigen jedoch, dass die Gradation keine durchgehende ist, dass vielmehr die Bildungswärme der Verbindungen des Schwefels grösser ist als diejenige des Selens, — ähnlich wie das auch in der Gruppe des Chlors etc. stattfindet (vgl. Seite 197). Es ergiebt sich dies aus der Bildungswärme der wasserfreien Dioxyde:

$$(S,O_2) \text{ Gas} = 71,0 \qquad (Se,O_2) \text{ fest} = 57,7$$

wie auch der Säuren bei ihrer Entstehung aus den Elementen und Wasser (vgl. Seite 201 und 203):

$$(S,O_2,Aq) = 78,7 \qquad (Se,O_2,Aq) = 56,8 \qquad (Te,O_2,H_2O) = 81,2$$
$$(S,O_3,Aq) = 142,4 \qquad (Se,O_3,Aq) = 77,2 \qquad (Te,O_3,Aq) = 107,0.$$

Mithin erscheint die Affinität des Selens zum Sauerstoff am geringsten, und würde hieraus die Reducirbarkeit der selenigen Säure durch schweflige Säure und die geringe Beständigkeit der Selensäure Erklärung finden.

3. Sauerstoffverbindungen der Elemente der Stickstoffgruppe.

Die Halogene verbinden sich mit einem Atom Wasserstoff und bilden Sauerstoffsäuren, welche ebenfalls ein Atom H ent-

halten. Die Elemente der Schwefelgruppe enthalten in ihren Wasserstoffverbindungen und Sauerstoffsäuren 2 Atome Wasserstoff. Dem entsprechend bilden die Elemente der Stickstoffgruppe, die sich mit 3 Atomen H vereinigen, Säuren, welche ebenfalls 3 Atome H enthalten:

ClH	SH_2	PH_3
ClO_4H Ueberchlorsäure	SO_4H_2 Schwefelsäure	PO_4H_3 Phosphorsäure
ClO_3H Chlorsäure	SO_3H_2 Schweflige Säure	PO_3H_3 Phosphorige Säure.

Die 3 Atome Wasserstoff enthaltenden Säuren, welche normale oder Ortho-Säuren genannt werden (wie PO_4H_3, AsO_4H_3, AsO_3H_3) können durch Ausscheidung eines Molecüles Wasser einbasische Säuren bilden, welche 1 Atom Wasserstoff enthalten und Metasäuren genannt werden:

PO_4H_3 Orthophosphorsäure	PO_3H Metaphosphorsäure
AsO_3H_3 Orthoarsenige Säure	AsO_2H Metaarsenige Säure.

Von diesen Metasäuren sind die des Phosphors und Arsens weniger beständig, als die normalen Orthosäuren, in welche sie durch Wasseraufnahme leicht übergehen. Beim Stickstoff dagegen sind die Orthosäuren weniger beständig und existiren nur in einigen Salzen. Die gewöhnlichen Säuren und Salze des Stickstoffs gehören der Metareihe an und enthalten nur ein Atom H (resp. Metall):

(NO_4H_3) Orthosalpetersäure	NO_3H Gew. Salpetersäure
(NO_3H_3) Orthosalpetrige Säure	NO_2H Gew. salpetrige Säure.

Durch weiteren Austritt von Wasser deriviren die wahren Säureanhydride (v. Seite 189).

1. Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs.

N_2O_5 Stickstoffpentoxyd	NO_3H Salpetersäure
N_2O_3 Stickstofftrioxyd	NO_2H Salpetrige Säure
N_2O Stickstoffoxydul	$(NOH)_2$ Untersalpetrige Säure.

Ausser diesen Verbindungen existiren noch: Stickstofftetroxyd

N_2O_4 — das gemischte Anhydrid der salpetrigen Säure und Salpetersäure —; ferner das Stickstoffdioxyd NO_2 und das Stickstoffoxyd NO, welche keine Säuren bilden.

Die Structur dieser Verbindungen wird durch folgende Formeln ausgedrückt:

$N\equiv N$ Stickstoff	$\overset{III}{N}=\overset{III}{N}$ \ / O Stickstoffoxydul	$O\overset{III}{N}-O-\overset{III}{N}O$ Salpetrigsäure-Anhydrid	$O_2\overset{V}{N}-O-\overset{V}{N}O_2$ Salpetersäure-Anhydrid
	$O_2\overset{V}{N}-OH$ Salpetersäure	$O\overset{III}{N}-OH$ Salpetrige Säure	$(O\overset{III}{N}-H)_2$ Untersalpetrige Säure.
		$O_2\overset{V}{N}-O-\overset{III}{N}O$ Salpeter-Salpetrigsäure-Anhydrid.	

Die Salze der Salpetersäure werden Nitrate, die der salpetrigen Säure Nitrite genannt.

Salpetersäure NO_3H. Die Salpetersäure findet sich in der Natur nur in Form von Salzen, als Kali-, Natron- und Kalksalpeter (vergl. diese), welche durch Verwesung stickstoffhaltiger organischer Substanzen bei Gegenwart starker Basen entstehen. Als Ammoniumsalz ist sie zuweilen in der Luft enthalten. Die freie Säure entsteht in geringer Menge bei anhaltendem Durchleiten electrischer Funken durch feuchte Luft.

Zur Darstellung der Salpetersäure erhitzt man Kalium- oder Natriumnitrat mit Schwefelsäure, wobei Salpetersäure überdestillirt und Natriumsulfat hinterbleibt:

$$2NO_3Na + SO_4H_2 = SO_4Na_2 + 2NO_3H \text{ und}$$
$$NO_3Na + SO_4H_2 = SO_4HNa + NO_3H.$$

Die Operation kann in dem Fig. 38 (Seite 44) abgebildeten Destillirapparate ausgeführt werden. Man muss hierbei die der zweiten Gleichung entsprechenden Gewichtsmengen von Natriumnitrat und Schwefelsäure anwenden, da bei weniger Schwefelsäure zur Vollendung der Reaction eine höhere Temperatur nöthig ist, bei welcher die gebildete Salpetersäure theilweise zersetzt wird.

Die reine wasserfreie Salpetersäure ist eine farblose, an der Luft rauchende Flüssigkeit, vom specifischen Gewicht 1,54 bei 0^0; bei -40^0 erstarrt sie zu einer krystallinischen Masse. Die wasserfreie Salpetersäure erleidet schon bei mittlerer Temperatur eine

theilweise Zersetzung (ähnlich wie die Schwefelsäure) in Wasser, Sauerstoff und Stickstoffdioxyd NO_2, welches sich in der Säure mit gelbbrauner Farbe löst; die farblose Säure färbt sich daher beim Stehen, namentlich im Sonnenlicht bald gelb. Bei 86^0 fängt die Säure zu sieden an, unter theilweiser Zersetzung; die ersten Portionen sind durch gelöstes Stickstoffdioxyd gelblich gefärbt, während später etwas wasserhaltige Säure überdestillirt. Vollständig wird die Salpetersäure in Stickstoffdioxyd, Sauerstoff und Wasser zersetzt, wenn man ihre Dämpfe durch rothglühende Röhren leitet:

$$2NO_3H = 2NO_2 + H_2O + O.$$

Mit Wasser mischt sich die Salpetersäure in jedem Verhältniss. Destillirt man die verdünnte wässerige Lösung derselben, so geht anfangs fast reines Wasser über; die Siedetemperatur steigt allmählich, und bei 121^0 destillirt eine Lösung, welche 68$^0/_0$ NO_3H enthält und das specif. Gewicht 1,414 bei 15^0 zeigt. Es ist dies die gewöhnliche concentrirte Salpetersäure des Handels. Durch Destillation derselben mit 5 Theilen Schwefelsäure lässt sich leicht fast wasserfreie Salpetersäure erhalten, welche durch Durchleiten eines Luftstromes von gelöstem NO_2 zu befreien ist.

Gewöhnlich sieden die Anhydride der Säuren bei einer niedrigeren Temperatur, als die Säuren selbst (SO_3 ist flüchtiger als SO_4H_2). Der höhere Siedepunkt der wässerigen Salpetersäure, im Verhältniss zu der wasserfreien, erklärt sich wahrscheinlich daraus, dass in der Lösung das Hydrat $NO_3H + H_2O$, d. h. die normale Salpetersäure $NO_4H_3 = NO(OH)_3$ (vergl. S. 217 und 208) enthalten ist. Die bei 121^0 siedende Lösung enthält indessen etwas mehr Wasser als diesem Hydrate entspricht (ähnlich wie auch die destillirte Schwefelsäure Wasser enthält), so dass dieselbe als ein Gemenge des Trihydrates $NO(OH)_3$ und des Pentahydrates $N(OH)_5$ betrachtet werden kann.

Die Salpetersäure ist eine starke Säure, welche fast alle Metalle (mit Ausnahme von Gold und Platin) löst oder oxydirt. Auch fast alle Metalloide, wie Schwefel, Phosphor, Kohle, werden durch dieselbe in die entsprechenden Säuren übergeführt. Ueberhaupt ist die Salpetersäure ein starkes Oxydationsmittel, zerstört die organischen Farbstoffe und entfärbt leicht Indigolösung. Hierbei wird die Salpetersäure selbst zu niedrigeren Oxydationsstufen des Stickstoffs (NO und NO_2) desoxydirt. Durch einige Körper wird die Salpetersäure sogar zu Ammoniak reducirt. Bringt man z. B. Zink in verdünnte Salpetersäure (von 5—6$^0/_0$), so wird dasselbe aufgelöst, ohne dass sich aber Wasserstoff ausscheidet. Der Wasserstoff wirkt sogleich in statu nascendi auf die überschüssige Salpetersäure und reducirt sie zu Ammoniak, welches

mit Salpetersäure ein Ammoniumsalz bildet; es ist daher in der Lösung, ausser Zinknitrat, noch Ammoniumnitrat enthalten:

$$2NO_3H + Zn = (NO_3)_2Zn + H_2 \text{ und}$$
$$2NO_3H + 4H_2 = NO_3.NH_4 + 3H_2O.$$

Wenn die wässerige Salpetersäure weniger verdünnt ist (mehr als 10% NO_3H enthält), so wird dieselbe durch Zink, wie auch andere Metalle, nicht zu Ammoniak, sondern zu den Stickstoffoxyden N_2O, NO, N_2O_3 und N_2O_4 reducirt; und zwar entstehen um so höhere Oxyde je concentrirter die Säure ist.

Noch leichter findet die Reduction der Salpetersäure zu Ammoniak durch nascirenden Wasserstoff in alkalischer Lösung statt. Behandelt man eine alkalische Lösung von salpetersauren Salzen mit Zink- oder Aluminiumfeile, so wird aller Stickstoff der Salpetersäure in Ammoniak übergeführt ($NO_3H + 4H_2 = NH_3 + 3H_2O$). Bei der Einwirkung von Zinn auf Salpetersäure entsteht neben Ammoniak auch Hydroxylamin (Seite 136).

Die Salpetersäure $NO_2.OH$, wie auch ihre Hydrate $NO(OH)_3$ und $N(OH)_5$ (s. oben), bildet fast ausschliesslich nur Salze mit 1 Aeq. der Metalle, von der Form NO_3Me (v. S. 195); dieselben werden Nitrate genannt und sind alle in Wasser leicht löslich.

Rothe rauchende Salpetersäure *(Acidum nitricum fumans)* nennt man eine Salpetersäure, welche viel Stickstoffdioxyd aufgelöst enthält. Man erhält sie durch Destillation von 2 Molecülen Salpeter mit 1 Molecül Schwefelsäure (siehe S. 218), oder einfacher durch Destillation der käuflichen Salpetersäure mit viel Schwefelsäure. Sie hat gewöhnlich das specifische Gewicht 1,5—1,54 und wirkt noch stärker oxydirend als die farblose Salpetersäure.

Ein Gemenge von 1 Volum Salpetersäure und 3 Volumen concentrirter Salzsäure wird Königswasser genannt, weil es Gold und Platin, welche von den beiden einzelnen Säuren nicht angegriffen werden, aufzulösen vermag. Die stark oxydirende Wirkung der Mischung beruht auf der Anwesenheit von freiem Chlor und der beiden Chlorverbindungen NO_2Cl und $NOCl$, welche als die Chloranhydride der Salpetersäure und salpetrigen Säure betrachtet werden können.

Nitrylchlorid NO_2Cl, das Chloranhydrid der Salpetersäure entsteht durch Vereinigung von NO_2 mit Chlor, wie auch, nach der allgemeinen Bildungsweise der Chloranhydride (S. 211), durch Einwirkung von PCl_5 oder $POCl_3$ auf Salpetersäure oder besser deren Silbersalz:

$$3NO_2.OAg + POCl_3 = 3NO_2Cl + PO(OAg)_3$$
Silbernitrat Silberphosphat.

Es bildet eine gelbliche Flüssigkeit, welche bei +5⁰ siedet. Mit Wasser zerfällt es in Salpetersäure und Chlorwasserstoff.

Nitrosylchlorid $NOCl$ bildet sich bei der Einwirkung von Salzsäure auf Salpetersäure und durch Vereinigung von Stickstoffoxyd NO (2 Volume) mit Chlor (1 Volum). Es ist ein rothgelbes Gas, welches sich unter 0^0 zu einer Flüssigkeit verdichtet. Mit Wasser bildet es salpetrige Säure und HCl:

$$NOCl + H_2O = NO_2H + HCl.$$

Es kann daher als das Chloranhydrid der salpetrigen Säure $NO.OH$ aufgefasst werden.

Salpetersäure-anhydrid N_2O_5, Stickstoffpentoxyd, entsteht durch Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid auf Salpetersäure:

$$2NO_3H + P_2O_5 = N_2O_5 + 2PO_3H;$$

ferner beim Ueberleiten von Nitrylchlorid über salpetersaures Silber:

$$NO_2.OAg + NO_2Cl = \begin{matrix}NO_2\diagdown \\ NO_2\diagup\end{matrix}O + AgCl.$$

Das Anhydrid bildet farblose rhombische Prismen, welche bei 30^0 schmelzen und bei 47^0 unter theilweiser Zersetzung sieden. Es ist sehr unbeständig, zersetzt sich leicht in N_2O_4 und O und explodirt zuweilen von selbst. Mit Wasser bildet es unter starker Wärmeentwickelung Salpetersäure:

$$\begin{matrix}NO_2\diagdown \\ NO_2\diagup\end{matrix}O + H_2O = 2NO_2.OH.$$

Salpetrigsäure-anhydrid N_2O_3, Stickstofftrioxyd, bildet sich: durch directe Vereinigung von Stickstoffoxyd (4 Volume) mit Sauerstoff (1 Volum) bei gegen -18^0:

$$\underset{4\ Vol.}{4NO} + \underset{1\ Vol.}{O_2} = \underset{2\ Vol.}{2N_2O_3};$$

beim Vermischen von flüssigem Stickstofftetroxyd N_2O_4 mit wenig kaltem Wasser:

$$2\begin{matrix}NO_2 \\ NO\end{matrix}\Big\}O + H_2O = \begin{matrix}NO \\ NO\end{matrix}\Big\}O + 2NO_2.OH;$$

ferner beim Einleiten von Stickoxyd in flüssiges Stickstofftetroxyd:

$$N_2O_4 + 2NO = 2N_2O_3$$

und von Stickoxyd in wasserfreie Salpetersäure:

$$2NO_3H + 4NO = 3N_2O_3 + H_2O.$$

Es ist eine dunkelblaue Flüssigkeit, welche bei 0^0 siedet, unter theilweiser Zersetzung in NO und NO_2; beide gasförmige Körper vereinigen sich beim Abkühlen wieder zu N_2O_3. Mit wenig kaltem Wasser mischt sich das Salpetrigsäureanhydrid, indem es wahrscheinlich salpetrige Säure (NO_2H) bildet; durch mehr Wasser, und in der Wärme, wird es zu Salpetersäure und Stickoxydgas zersetzt:

$$3NO_2H = NO_3H + 2NO + H_2O.$$

Salpetrige Säure NO_2H ist im freien Zustande nicht bekannt. Ihre Salze werden durch Glühen der salpetersauren Salze gewonnen:

$$NO_3K = NO_2K + O.$$

Die Sauerstoffentziehung wird befördert, wenn man der Schmelze oxydirbare Metalle, wie z. B. Blei hinzufügt.

Fügt man zu den salpetrigsauren Salzen Schwefelsäure, so entwickeln sich braune Dämpfe, welche aus Salpetrigsäureanhydrid, NO_2 und Stickstoffoxyd NO bestehen. Man kann annehmen, dass hierbei die zuerst freigemachte salpetrige Säure in Wasser und ihr Anhydrid zerlegt wird, welches letztere, wie wir oben gesehen haben, theilweise in NO_2 und NO zerfällt. Aehnlich rothbraune Dämpfe werden erhalten, wenn man Salpetersäure auf Stärkemehl oder Arsenigsäure-anhydrid (As_2O_3) einwirken lässt.

Bei Anwendung einer Salpetersäure von 1,30 bis 1,35 specif. Gewicht entsteht hierbei (nach Lunge) fast ausschliesslich Stickstofftrioxyd N_2O_3, während concentrirtere Salpetersäure (1,4—1,5) ein Gemenge von N_2O_3 und N_2O_4 bildet; mit verdünnter Salpetersäure entsteht hauptsächlich NO neben wenig N_2O_3.

Die in Lösung ausgeschiedene salpetrige Säure und ihre Zersetzungsproducte (NO_2 und NO) wirken stark oxydirend und scheiden aus den löslichen Jodmetallen freies Jod aus. In einigen anderen Fällen dagegen wirken sie reducirend; so wird z. B. die angesäuerte rothe Lösung von Kaliumpermanganat durch Hinzufügung salpetrigsaurer Salze entfärbt, wobei die salpetrige Säure sich zu Salpetersäure oxydirt. In sehr verdünnter wässeriger Lösung findet die Einwirkung nach folgender Gleichung statt:

$$5NO_2H + 2MnO_4K + 3SO_4H_2$$
$$= 5NO_3H + SO_4K_2 + 2SO_4Mn + 3H_2O.$$

Stickstofftetroxyd N_2O_4 oder **Stickstoffdioxyd** NO_2 (früher Untersalpetersäure genannt) bilden eigentlich zwei Körper.

Der Körper N_2O_4 existirt nur bei niederen Temperaturen und erleidet beim Erwärmen eine allmähliche Zersetzung in die einfacheren Molecüle NO_2, welche beim Abkühlen wieder N_2O_4 bilden. Wir begegnen hier dem interessanten Falle einer schon bei mittlerer Temperatur stattfindenden Dissociation. Der Körper N_2O_4 ist farblos, während der Körper NO_2 rothbraun gefärbt und gasförmig ist; es erscheint daher mit zunehmender Temperatur, entsprechend der steigenden Dissociation der complicirten Molecüle N_2O_4, eine allmählich dunkler werdende Färbung.

Das Stickstofftetroxyd N_2O_4 stellt bei mittlerer Temperatur eine gelbe Flüssigkeit vom specif. Gewicht 1,45 dar. Auf -20^0 abgekühlt, erstarrt sie zu einer farblosen krystallinischen Masse, die bei -12^0 schmilzt. Bei 0^0 wird in Folge der beginnenden Dissociation die anfangs farblose Flüssigkeit gelb gefärbt, und nimmt die Färbung mit steigender Temperatur an Intensität zu. Bei 26^0 fängt die Flüssigkeit zu sieden an und verwandelt sich in einen gelbbraunen Dampf, der mit steigender Temperatur beständig dunkler wird.

Die theoretische Dampfdichte des Körpers N_2O_4 (mit dem Moleculargewicht = 91,86) beträgt 45,9, während diejenige des Körpers NO_2 (45,9) = 22,9 ist. Bei der Siedetemperatur des flüssigen Körpers, bei 26^0, ist nun die Dampfdichte experimentell = 38 gefunden worden; es berechnet sich daraus, dass bei dieser Temperatur $34,4^0/_0$ der Molecüle N_2O_4 in die Molecüle NO_2 zerfallen sind. Wir müssen daraus schliessen, dass die Dissociation des Körpers N_2O_4 schon im flüssigen Zustande beginnt, was durch die schon bei 0^0 auftretende gelbe Färbung bestätigt wird. Eine ähnliche Dissociation im flüssigen Zustande zeigt, wie wir gesehen haben (S. 207), auch die Schwefelsäure. Mit steigender Temperatur nimmt die Dichte des Dampfes beständig ab, wird endlich bei 150^0 constant und beträgt dann 22,9. Alsdann sind alle Molecüle N_2O_4 in die einfacheren Molecüle NO_2 zersetzt; zugleich erreicht bei dieser Temperatur die Dunkelheit der Färbung der Dämpfe ihr Maximum.

Das Stickstofftetroxyd entsteht durch directe Vereinigung von zwei Volumen Stickstoffoxyd mit einem Volum Sauerstoff:

$$\underset{2\ \text{Vol.}}{2NO} + \underset{1\ \text{Vol.}}{O_2} = N_2O_4$$

Bequemer erhält man es durch Erhitzen von trockenem salpetersaurem Blei, das hierbei nach folgender Gleichung zerfällt:

$$(NO_3)_2Pb = PbO + O + 2NO_2.$$

Die entweichenden Dämpfe condensiren sich in der gekühlten Vorlage zu flüssigem N_2O_4.

Die verschiedene moleculare Zusammensetzung des Stickstofftetroxydes bei niedriger und höherer Temperatur äussert sich

auch in seinen chemischen Reactionen. Wir sahen, dass bei der Einwirkung von wenig kaltem Wasser das Tetroxyd in Salpetrigsäure-anhydrid und Salpetersäure zerlegt wird (S. 221). Mit überschüssigem kaltem Wasser, wie auch mit einer wässerigen Lösung der Alkalien bildet es Salpetersäure und salpetrige Säure, resp. deren Salze:

$$\begin{matrix} NO^2 \diagdown \\ NO \diagup \end{matrix} O + H_2O = NO_2.OH + NO.OH.$$

Beide Reactionen zeigen deutlich, dass das flüssige Tetroxyd N_2O_4 das gemischte Anhydrid der Salpetersäure und salpetrigen Säure darstellt, ähnlich wie der Körper Cl_2O_4 das gemischte Anhydrid der Chlorsäure und der chlorigen Säure bildet (Seite 191). Durch warmes Wasser dagegen wird das Tetroxyd zuerst in das Dioxyd NO_2 gespaltet, welches dann Salpetersäure und Stickstoffoxyd bildet:

$$3NO_2 + H_2O = 2NO_3H + NO.$$

Das Tetroxyd und das Dioxyd besitzen stark oxydirende Eigenschaften: viele Körper verbrennen in ihren Dämpfen; aus den löslichen Jodmetallen scheiden sie freies Jod aus.

Nitrosylschwefelsäure $SO_5NH = SO_2{<}^{O.NO}_{OH}$. Diese Verbindung, auch Nitrosulfonsäure genannt, welche als Zwischenproduct bei der technischen Darstellung der Schwefelsäure (vgl. S. 206), wie auch für die analytische Bestimmung der Stickstoffoxyde von Bedeutung ist, entsteht beim Einleiten von Stickstofftrioxyd und Stickstofftetroxyd in conc. Schwefelsäure:

$$2SO_2{<}^{OH}_{OH} + N_2O_3 = 2SO_2{<}^{O.NO}_{OH} + H_2O$$

$$SO_2{<}^{OH}_{OH} + \begin{matrix} NO \diagdown \\ NO_2 \diagup \end{matrix} O = SO_2{<}^{O.NO}_{OH} + NO_2.OH.$$

Stickstoffmonoxyd NO wird durch reine Schwefelsäure nicht absorbirt, wohl aber, wenn dieselbe Salpetersäure enthält:

$$3SO_4H_2 + NO_3H + 2NO = 3SO_2{<}^{O.NO}_{OH} + 2H_2O.$$

Ferner entsteht die Nitrosylschwefelsäure durch Zusammenwirkung von Schwefligsäure-anhydrid, Stickstofftetroxyd (oder Trioxyd) Sauerstoff und wenig Wasser:

$$2SO_2 + N_2O_4 + O + H_2O = 2SO_2{<}^{O.NO}_{OH}.$$

Am leichtesten erhält man sie, wenn man in stark abgekühlte wasserfreie Salpetersäure Schwefeldioxyd einleitet:

$$SO_2 + NO_3H = SO_2\begin{matrix}\diagup O.NO \\ \diagdown OH\end{matrix};$$

es entsteht ein dicker Brei, den man auf porösen Thonplatten im Exsiccator trocknet.

Die Nitrosylschwefelsäure bildet eine blättrig oder körnig krystallinische, farblose Masse (Kammersäurekrystalle, S. 206) und schmilzt gegen 73°, indem sie sich in ihr Anhydrid (S. 226), ferner in Schwefelsäure und Stickstofftrioxyd zersetzt. An feuchter Luft zerfliesst sie und zerfällt mit Wasser in Schwefelsäure und und salpetrige Säure:

$$SO_2\begin{matrix}\diagup O.NO \\ \diagdown OH\end{matrix} + H_2O = SO_2\begin{matrix}\diagup OH \\ \diagdown OH\end{matrix} + NO.OH,$$

welche letztere weiter theilweise in Salpetersäure und Stickstoffoxyd zerlegt wird (S. 222).

In conc. Schwefelsäure löst sich die Nitrosylschwefelsäure unverändert auf; die Lösung, nitrose Säure genannt, welche auch bei der Schwefelsäurefabrication im Gay-Lussacthurm entsteht (S. 205), ist sehr beständig und kann unzersetzt destillirt werden. Beim Verdünnen mit Wasser bleibt sie anfangs unverändert, bis das spec. Gew. der Lösung 1,55—1,50 (51—48° B.) beträgt; alsdann entweichen, namentlich beim Erwärmen, alle Stickstoffoxyde. Giesst man die nitrose Säure in viel Wasser, so zerfällt die Nitrosylschwefelsäure in Schwefelsäure und salpetrige Säure, welche letztere theilweise weiter in NO_3H und 2NO zerlegt wird. Man erhält daher beim Titriren der salpetrigen Säure mittelst Chamäleonlösung (MnO_4K — s. S. 222) nur dann der Nitrosylschwefelsäure entsprechende Resultate, wenn letztere in die Chamäleonlösung gegossen wird (Lunge).

Schüttelt man die nitrose Säure mit Quecksilber, so werden alle Stickstoffoxyde und Stickstoffsäuren als Stickstoffoxydgas NO ausgeschieden — ein Verfahren, welches ebenfalls zur Gehaltsbestimmung der nitrosen Säure mittelst des sog. Nitrometers dient. Durch Verdünnen mit Wasser und Erwärmen werden aus der nitrosen Säure alle Stickoxyde ausgetrieben (s. oben). Leichter und vollständig (schon bei einer Concentration von 58° B. = 1,679 sp. Gew.) findet das durch Einwirkung von Schwefeldioxyd statt:

$$2SO_2\begin{matrix}\diagup O.NO \\ \diagdown OH\end{matrix} + 2H_2O + SO_2 = 3SO_2\begin{matrix}\diagup OH \\ \diagdown OH\end{matrix} + 2NO.$$

Es beruht hierauf die denitrirende Wirkung des Gloverthurmes (s. S. 205).

Das **Anhydrid** der Nitrosylschwefelsäure $S_2N_2O_9 = O\begin{cases} SO_2.O.NO \\ SO_2.O.NO \end{cases}$ entsteht beim Erhitzen der letzteren über ihren Schmelzpunkt (neben

SO_4H_2 und N_2O_3 — s. S. 225). In reinem Zustande gewinnt man es durch Sättigen von Schwefelsäureanhydrid mit Stickoxydgas:

$$3SO_3 + 2NO = O\begin{cases} SO_2.O.NO \\ SO_2.O.NO \end{cases} + SO_2.$$

Es bildet eine krystallinische farblose Masse, die bei 217° schmilzt und gegen 360° unzersetzt siedet. Durch viel Wasser wird es gleich der Nitrosylschwefelsäure zersetzt.

Das Chloranhydrid der Nitrosylschwefelsäure $SNO_4Cl = SO_2\begin{smallmatrix} \diagup O.NO \\ \diagdown Cl \end{smallmatrix}$ entsteht durch Vereinigung von Schwefelsäureanhydrid mit Nitrosylchlorid:

$$SO_3 + NOCl = SO_2\begin{smallmatrix} \diagup O.NO \\ \diagdown Cl \end{smallmatrix}.$$

Es bildet weisse Blätter, wird beim Erhitzen in seine Componenten zersetzt und zerfällt mit Wasser in Schwefelsäure, Salzsäure und salpetrige Säure.

Stickstoffoxyd NO bildet sich beim Auflösen verschiedener Metalle in verdünnter Salpetersäure, indem der freiwerdende Wasserstoff *in statu nascendi* einen andern Theil der Säure reducirt. Am bequemsten gewinnt man es, indem man Kupferdrehspähne mit verdünnter Salpetersäure vom sp. Gew. 1,2 übergiesst:

$$3Cu + 8NO_3H = 3(NO_3)_2Cu + 4H_2O + 2NO.$$

Die Reaction geht schon in der Kälte vor sich. Es entweicht ein farbloses Gas, welches indessen an der Luft sogleich braune Dämpfe bildet, da es sich mit dem Sauerstoff derselben zu Stickstoffdioxyd NO_2 verbindet. Man muss daher erst alle Luft aus dem Entwickelungsapparate durch NO verdrängen lassen, und das Gas erst dann über Wasser auffangen, wenn es im Apparate farblos geworden ist.

Das Stickstoffoxyd bildet ein farbloses Gas, vom specif. Gewicht 14,98 ($H = 1$) oder 1,038 ($Luft = 1$). Es gehört zu den schwer verdichtbaren Gasen; seine kritische Temperatur beträgt —93°, der kritische Druck 55 Atmosphären (Olszewski). In Wasser ist es wenig löslich, löst sich aber leicht in einer wässerigen Lösung der Eisenoxydulsalze, wobei dieselbe rothbraun gefärbt wird; durch Erwärmen wird es aus dieser Lösung wieder ausgeschieden.

In Salpetersäure löst sich Stickstoffoxyd leicht auf. Je nach der Concentration derselben färbt sie sich braun, gelb, grün und blau, indem schliesslich mit wasserfreier Salpetersäure Stickstofftrioxyd gebildet wird:

$$2NO_3H + 4NO = 3N_2O_3 + H_2O.$$

Durch Chamäleonlösung wird das Stickstoffoxyd, ähnlich der salpetrigen Säure (S. 222), zu Salpetersäure oxydirt:

$$10NO + 6MnO_4K + 9SO_4H_2 = 10NO_3H + 3SO_4K_2 + 6SO_4Mn + 4H_2O.$$

Das Stickstoffoxyd enthält 53,3% Sauerstoff und vermag aher die Verbrennung einiger Körper zu unterhalten; es bedarf edoch zur vorhergehenden Trennung des Sauerstoffs vom Stickstoff energischer Reactionen. Daher fährt Phosphor im Stickstoffoxydgas zu brennen fort, während eine Schwefelflamme, die nur wenig Wärme entwickelt, verlischt; glimmende Kohle verlischt ebenfalls in dem Gase, während ein lebhaft brennender Holzspahn in ihm zu brennen fortfährt. Schwenkt man einen mit Stickstoffoxydgas gefüllten Cylinder mit einigen Tropfen von leicht flüchtigem Schwefelkohlenstoff (CS_2) aus, und nähert man dann der Mündung eine Flamme, so verbrennen die Schwefelkohlenstoffdämpfe im Stickstoffoxydgas mit ruhiger, hell leuchtender Flamme, welche stark chemisch wirkende Strahlen aussendet; der Kohlenstoff und Schwefel des Schwefelkohlenstoffs verbinden sich hierbei mit dem Sauerstoff des Stickstoffoxydes.

Das Stickstoffoxyd ist eine stark endothermische Verbindung (s. Seite 230) und daher explosionsfähig (s. Seite 16). In der That lässt es sich zur Explosion bringen, wenn man in ihm eine geringe Menge Knallquecksilber entzündet (Berthelot).

Bestimmt man die Wärmemenge, welche beim Verbrennen von Phosphor, Kohle oder anderen Substanzen in Stickstoffoxydgas entwickelt wird, so findet man, dass dieselbe um 21600 Calorien grösser ist, als diejenige, welche sich beim Verbrennen dieser Körper in Sauerstoff ausscheidet. Es kann dies nur daraus erklärt werden, dass zur Trennung der Molecüle NO in N und O weniger Wärme nöthig ist, als zur Trennung der zu Molecülen vereinigten Sauerstoffatome — ein fernerer Beweis, dass die Molecüle des freien Sauerstoffs (wie auch der anderen Elemente) aus Atomen bestehen (v. S. 118).

Mit Sauerstoff oder Luft vereinigt sich das Stickstoffoxyd sogleich zu braunen Dämpfen von Stickstoffdioxyd:

$$\underset{2\ \text{Vol.}}{2NO} + \underset{1\ \text{Vol.}}{O_2} = \underset{2\ \text{Vol.}}{2NO_2}$$

Mit weniger Sauerstoff entsteht Salpetrigsäure-Anhydrid (S. 221). Aehnlich wie mit Sauerstoff, verbindet sich NO auch direct mit Chlor zu Nitrosylchlorid NOCl (Seite 221) und zu dem Körper $NOCl_2$, der noch wenig untersucht ist; mit Brom verbindet es sich zu $NOBr_3$. In der Rothglühhitze setzt sich Stickstoffoxyd in NO_2 und Stickstoff um. Mit Wasserstoff bildet es bei mässigem Erhitzen Wasser und Stickstoff: $NO + H_2 = N + H_2O$; ein Gemenge beider Gase verbrennt mit weisser Flamme. Leitet man

ein Gemenge von Stickstoffoxyd und Wasserstoff über Platinschwamm, so entstehen Wasser und Ammoniak:

$$2NO + 5H_2 = 2NH_3 + 2H_2O.$$

Die volumetrische Analyse des Stickstoffoxydes kann leicht in folgender Weise ausgeführt werden. Man füllt eine gebogene Glasröhre (Fig. 85) über Quecksilber mit NO-Gas, führt in dieselbe ein Stück Natrium ein und erhitzt letzteres mit einer Lampe. Das Natrium verbindet sich hierbei mit dem Sauerstoff und scheidet den Stickstoff in freiem Zustande aus; das Volum des letzteren beträgt genau die Hälfte des Volumens des angewandten Stickstoffoxydgases, wie es aus der Formel NO folgt:

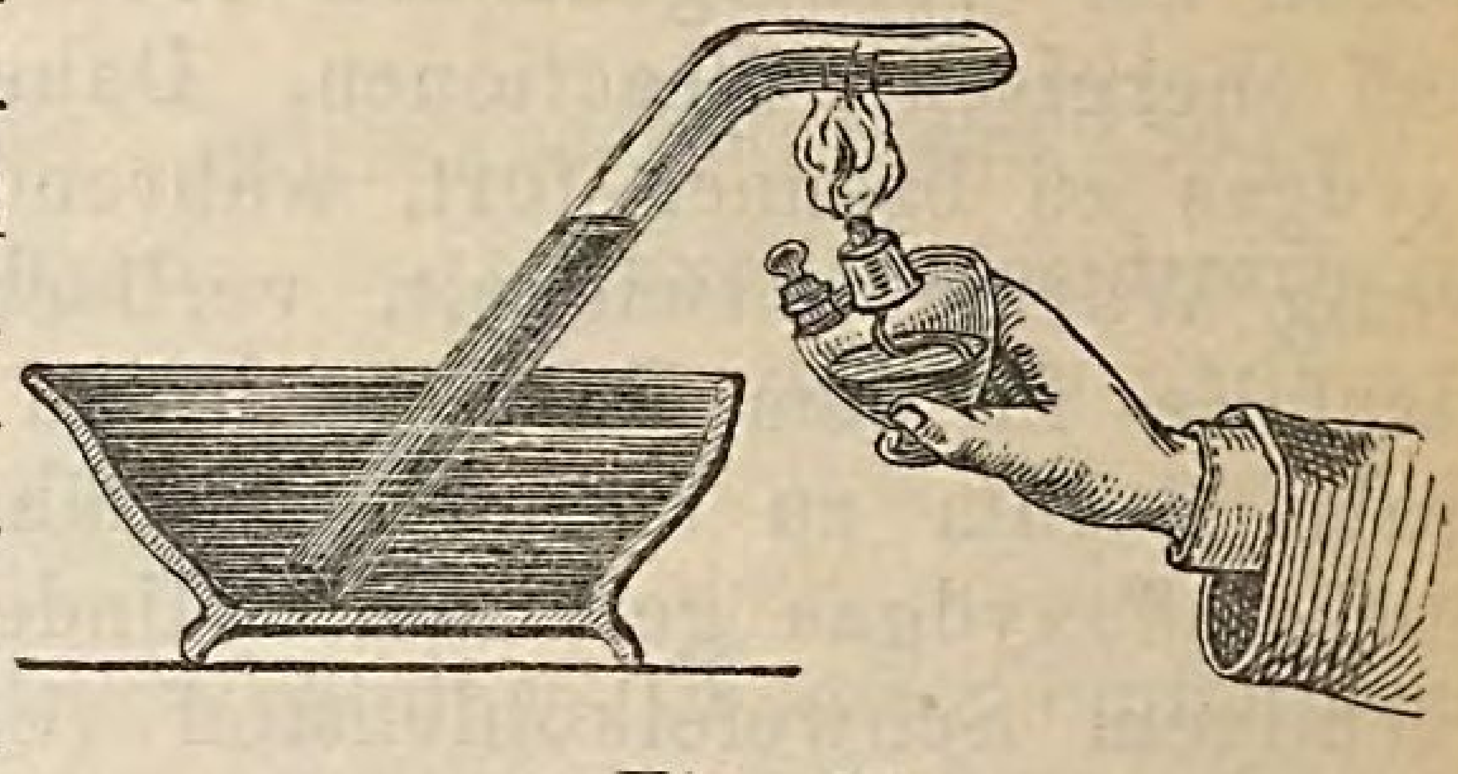


Fig. 85.

$$\underset{2\ \text{Vol.}}{2NO} = \underset{1\ \text{Vol.}}{N_2} + \underset{1\ \text{Vol.}}{O_2}$$

Die Molecularformel des Stickstoffoxydes ist NO = 29,97, da seine Gasdichte 14,98 (H = 1) beträgt. Das Stickstoffoxyd NO, das Stickstoffdioxyd NO_2 und das Chlordioxyd ClO_2 (Seite 192) bilden eine augenscheinliche Anomalie hinsichtlich der allgemeinen Regeln, welche die Valenz der Elemente betreffen. Gewöhnlich wechselt die Valenz aus einer ungeraden Zahl in eine ungrade, und aus einer graden Zahl in eine gerade (Seite 184). Der Stickstoff ist gewöhnlich 5- und 3-werthig; in den angeführten Verbindungen scheint er aber 2- und 4-werthig zu sein. Dieses anormale Verhalten des Stickstoffs findet eine theilweise Erklärung in der Stellung, welche derselbe im periodischen System der Elemente einnimmt.

Stickstoffoxydul N_2O bildet sich neben Stickstoffoxyd bei der Einwirkung von Zink oder Zinn auf verdünnte Salpetersäure vom sp. Gew. 1,1. Am leichtesten erhält man es in reinem Zustande durch Erhitzen von salpetersaurem Ammonium, welches (gegen 170°) direct in Wasser und N_2O zerfällt:

$$NO_3.NH_4 = N_2O + 2H_2O.$$

Das Stickstoffoxydul ist ein farbloses Gas, von süsslichem Geschmack und schwachem Geruch. Seine Dichte beträgt 21,9 (H = 1) oder 1,52 (Luft = 1), entsprechend der Molecularformel N_2O = 43,98. In kaltem Wasser ist es ziemlich leicht löslich (1 Volum Wasser löst bei 0° 1,305 Vol. N_2O) und muss daher über warmem Wasser oder über Quecksilber aufgefangen werden.

Auf -88^0 abgekühlt, oder unter dem Drucke von 30 Atmosphären bei 0^0, verdichtet es sich zu einer farblosen Flüssigkeit vom specif. Gewicht 0,937. Beim Verdampfen an der Luft kühlt sich die Flüssigkeit bis auf -100^0 ab, und erstarrt zu einer krystallinischen schneeigen Masse. Verdunstet man das flüssige Stickstoffoxydul unter der Luftpumpe, so erniedrigt sich seine Temperatur bis auf -140^0 (vgl. S. 38).

Obgleich das Stickstoffoxydul weniger Sauerstoff enthält, als das Stickstoffoxyd, so unterhält es doch leichter die Verbrennung vieler Körper, als letzteres, da es sich leichter in Sauerstoff und Stickstoff spaltet. Ein glimmender Span entzündet sich in ihm wie in Sauerstoff; Phosphor verbrennt mit hell leuchtender Flamme; eine Schwefelflamme indessen, welche wenig Wärme entwickelt, verlischt in ihm. Aehnlich wie das gasförmige Stickstoffoxydul wirkt auch das flüssige; wirft man auf dessen Oberfläche eine glühende Kohle, so verbrennt letztere mit hellem Lichte. Ein Gemenge gleicher Volume von Stickstoffoxydul und Wasserstoff explodirt ähnlich wie Knallgas, nur etwas schwächer:

$$\underset{1\ \text{Vol.}}{N_2O} + \underset{1\ \text{Vol.}}{H_2} = \underset{1\ \text{Vol.}}{N_2} + H_2O$$

Vom Sauerstoff, welchem es mithin sehr ähnlich ist, unterscheidet sich das Stickstoffoxydul leicht dadurch, dass es mit Stickstoffoxyd gemengt keine braunen Dämpfe bildet, wie das beim Sauerstoff geschieht. Mit Sauerstoff vermag es sich nicht zu vereinigen. Leitet man Stickstoffoxydul durch eine glühende Röhre, so zerfällt es in Stickstoff und Sauerstoff. In geringer Menge eingeathmet, erzeugt es einen rauschartigen Zustand und ist daher **Lustgas** genannt worden.

Die Volum-Zusammensetzung des Stickstoffoxyduls lässt sich auf die nämliche Weise erschliessen, wie diejenige des Stickstoffoxyds, indem man in einem bestimmten Volume des Gases Kalium erhitzt. Man findet hierbei, dass aus einem Volum N_2O das gleiche Volum Stickstoff ausgeschieden wird — wie das der Molecularformel entspricht:

$$\underset{1\ \text{Vol.}}{N_2O} + K_2 = \underset{1\ \text{Vol.}}{N_2} + K_2O$$

Untersalpetrige Säure NOH, Nitrosylsäure. Wie dem Stickstoffpentoxyd und Stickstofftrioxyd die Salpetersäure und die salpetrige Säure entsprechen, so kann das Stickstoffoxydul als das Anhydrid der vor kurzem entdeckten untersalpetrigen Säure aufgefasst werden:

$$N_2O + H_2O = 2NOH,$$

obgleich letztere nicht durch Hydratation von N_2O gebildet wird; da-

gegen giebt die untersalpetrige Säure, durch Entziehung von Wasser mittelst Schwefelsäure, Stickstoffoxydul.

Die untersalpetrige Säure wird in wässeriger Lösung durch Zersetzung ihres Silbersalzes, Nitrosylsilber, mittelst Salzsäure erhalten. Die wässerige Lösung ist farblos, reagirt stark sauer und ist ziemlich beständig. Sie scheidet aus Jodkalium Jod aus und reducirt Chamäleonlösung. Durch Silbernitrat wird aus ihr wieder das Silbersalz gefällt.

Die Alkalisalze der untersalpetrigen Säure entstehen durch Einwirkung von Natriumamalgam auf die salpetersauren oder salpetrigsauren Salze, oder von frisch gefälltem Eisenoxydulhydrat auf Natriumnitrit; ferner durch Electrolyse der salpetrigsauren Salze. Durch Neutralisiren der Lösung mit Essigsäure oder Salpetersäure und Fällen mit Silbernitrat, gewinnt man das Silbersalz als ein hellgelbes, amorphes Pulver, das gegen 100^0 sich langsam zersetzt und über 110^0 heftig explodirt. Es löst sich in verdünnter Schwefelsäure und wird durch Ammoniak wieder gefällt. Durch concentrirte Schwefelsäure wird aus ihm, ebenso wie aus der freien Säure, Stickstoffoxydul entbunden.

Nach den neuesten Untersuchungen erscheint die Zusammensetzung der untersalpetrigen Säure noch fraglich, indem dem Silbersalz die Formel $N_2O_2Ag_2$ oder $N_4O_5Ag_4$ zukommt.

Die thermochemischen Verhältnisse der Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs geben einige Aufklärung über ihr chemisches Verhalten. Alle Stickstoffoxyde sind endothermische Verbindungen, d. h. sie werden aus den Elementen unter Wärmeabsorption gebildet (vergl. S. 196), entsprechend den Symbolen

$$(N_2,O) = -18{,}3 \quad (N,O) = -21{,}5 \quad (N_2,O_3) = -23{,}0$$
$$(N,O_2) = -2{,}0 \quad (N_2,O_5-\text{Gas}) = -12{,}0.$$

Dem entsprechend können die Stickstoffoxyde nicht aus den Elementen ohne Energiezufuhr gebildet werden, und ist eine directe Entstehung derselben bisher nicht beobachtet worden. Geht man vom Stickstoffoxyde NO aus, so findet man, dass die Bildung der höheren Oxyde aus demselben unter starker Wärmeentwickelung stattfindet:

$$(2NO,O) = 20{,}1 \quad (NO,O) = 19{,}5 \quad (2NO_2,O) = 2{,}8,$$

während bei der Umwandlung von Stickstoffoxydul in Stickstoffoxyd Wärme absorbirt wird: $(N_2O,O) = -24{,}8$. Demnach verbindet sich Stickstoffoxyd leicht mit Sauerstoff zu Stickstofftrioxyd N_2O_3 und Stickstoffdioxyd NO_2, während das Stickstoffoxydul nicht reactionsfähig ist. Umgekehrt können die höheren Oxyde leicht zu Stickstoffoxyd reducirt werden und finden so ihre stark oxydirenden Eigenschaften Aufklärung. Die Wärmebindung beim Stickstoffoxyde $(N,O = -21{,}5)$ ist dahin zu deuten, dass die Affinität von N zu O um so viel schwächer ist als die der Sauerstoffatome im Molecüle Sauerstoff (vergl. S. 227).

Bei der Bildung der Salpetersäure aus den Elementen findet dagegen Wärmeentbindung statt:

$$(N,O_3,H\text{-flüssig}) = 41{,}5 \quad (N,O_3H,Aq) = 49{,}0;$$

es erklärt sich hieraus ihre relative Beständigkeit und die Möglichkeit ihrer Entstehung unter verschiedenen Bedingungen.

2. Sauerstoffverbindungen des Phosphors.

—	PO_2H_3 Unterphosphorige Säure.
P_2O_3 Phosphortrioxyd	PO_3H_3 Phosphorige Säure.
P_2O_5 Phosphorpentoxyd	PO_4H_3 Orthophosphorsäure.

Von der Orthophosphorsäure leiten sich folgende zwei Anhydridsäuren ab (vgl. Seite 217):

PO_3H Metaphosphorsäure
$P_2O_7H_4$ Pyrophosphorsäure.

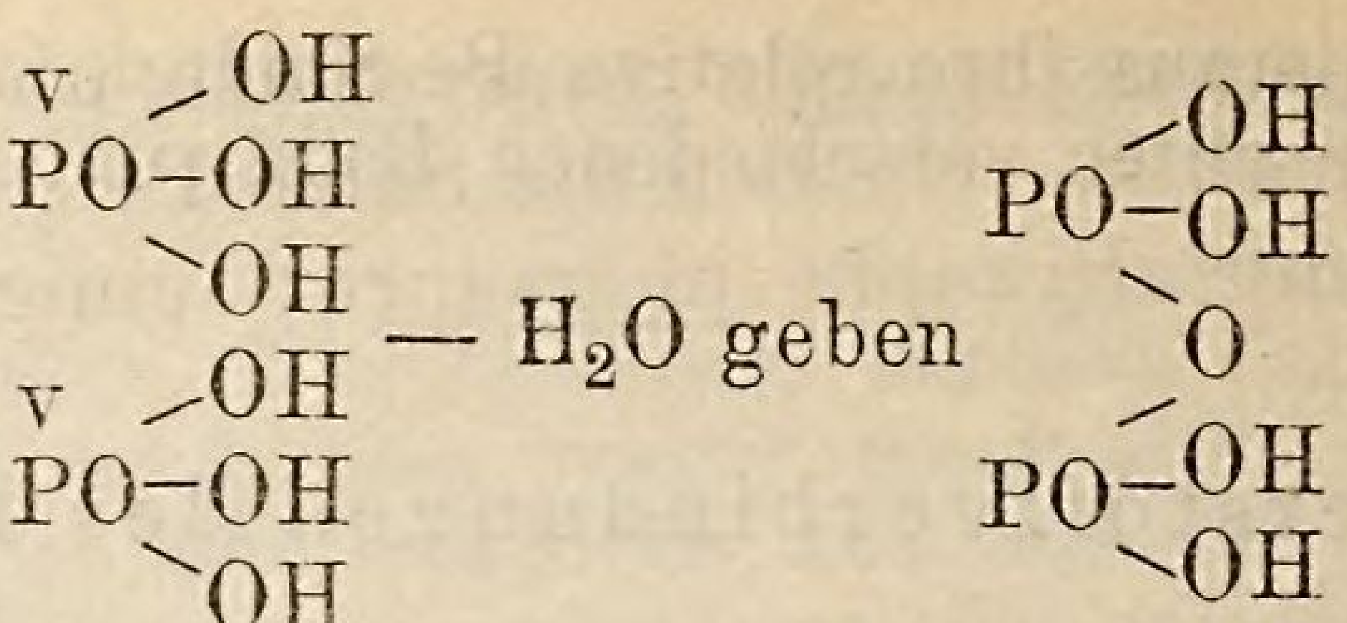
Die Structur dieser Verbindungen wird durch folgende Formeln ausgedrückt:

$H_2\overset{v}{P}O{-}OH$	$H\overset{v}{P}O{<}{}^{OH}_{OH}$	$\overset{v}{P}O{-}OH$ mit $\diagup OH$ und $\diagdown OH$
Unterphosphorige Säure	Phosphorige Säure	Phosphorsäure.

In der unterphosphorigen Säure sind zwei Atome Wasserstoff direkt mit dem 5-werthigen Phosphor verbunden, während das dritte Atom mit Sauerstoff eine Hydroxylgruppe bildet. Letzteres wird bei der Einwirkung von Basen leicht durch Metalle ersetzt, und ist daher die unterphosphorige Säure eine einbasische Säure. Die phosphorige Säure enthält ein Atom Wasserstoff an Phosphor gebunden und zwei Hydroxylgruppen; sie ist daher zweibasisch. Die Phosphorsäure endlich enthält 3 Hydroxyle und bildet daher 3 Reihen von Salzen. Durch Ausscheidung eines Molecüls Wasser aus der Phosphorsäure entsteht die Metaphosphorsäure — ein Anhydrid, welches zugleich als einbasische Säure fungirt, da es noch eine Hydroxylgruppe enthält:

$$\overset{v}{P}O_2{-}OH \quad \text{Metaphosphorsäure.}$$

Entzieht man zweien Molecülen Phosphorsäure ein Molecül Wasser, so resultirt die Pyro- oder Diphosphorsäure (vgl. S. 209):



2 Mol. Phosphorsäure — 1 Mol. Diphosphorsäure.

Die Pyrophosphorsäure enthält 4 Hydroxylgruppen und ist daher vierbasisch.

Werden endlich aus zwei Molecülen der phosphorigen Säure oder der Phosphorsäure alle Wasserstoffatome in Form von Wasser ausgeschieden, so resultiren die vollen Anhydride:

$$\overset{III}{OP}-O-\overset{III}{PO} \quad \text{und} \quad O_2\overset{V}{P}-O-\overset{V}{P}O_2$$

Phosphorigsäure-Anhydrid — Phosphorsäure-Anhydrid.

Die Salze der Phosphorsäure werden Phosphate, die der phosphorigen Säure — Phosphite, die der unterphosphorigen Säure — Hypophosphite genannt.

Unterphosphorige Säure PO_2H_3. Erwärmt man eine concentrirte Lösung von Aetznatron oder Aetzbaryt mit gelbem Phosphor, so entweicht Phosphorwasserstoff (Seite 141), und in der Lösung hinterbleibt ein Salz der unterphosphorigen Säure:

$$4P + 3NaOH + 3H_2O = 3H_2PO.ONa + PH_3.$$

Die freie Säure lässt sich aus dem Baryumsalz durch Schwefelsäure abscheiden; man filtrirt das unlösliche Baryumsulfat von der wässerigen Lösung der Säure ab und concentrirt letztere unter der Luftpumpe. Die unterphosphorige Säure stellt eine farblose, dicke Flüssigkeit dar, welche stark sauer reagirt. Unter 0^0 erstarrt sie zuweilen zu grossen weissen Blättern, die bei $+17,4^0$ schmelzen. Beim Erwärmen zersetzt sie sich unter Aufschäumen in Phosphorwasserstoff und Phosphorsäure:

$$2PO_2H_3 = PH_3 + PO_4H_3.$$

Die Säure vermag leicht Sauerstoff aufzunehmen, indem sie in Phosphorsäure übergeht, und wirkt daher als starkes Reductionsmittel. Sie reducirt Schwefelsäure zu Schwefeldioxyd und selbst zu Schwefel. Aus den Lösungen der Salze vieler Metalle scheidet sie die Metalle aus; aus Kupfersulfatlösung fällt sie Kupferwasserstoff Cu_2H_2.

Die unterphosphorige Säure ist einbasisch $H_2PO.OH$. Ihre Salze sind in Wasser leicht löslich und absorbiren Sauerstoff aus

der Luft, indem sie in phosphorsaure Salze übergehen. In trockenem Zustande erhitzt, scheiden die Salze PH_3 aus und verwandeln sich in Salze der Pyrophosphorsäure; einige hinterlassen auch Phosphormetalle.

Phosphorige Säure PO_3H_3 bildet sich, zugleich mit Phosphorsäure und Unterphosphorsäure (S. 235) bei der langsamen Oxydation von Phosphor an feuchter Luft. Bequemer wird sie durch Zersetzen von Phosphortrichlorid mit Wasser erhalten:

$$PCl_3 + 3H_2O = PO_3H_3 + 3HCl.$$

Durch Verdunsten der so erhaltenen Lösung unter der Luftpumpe erhält man die phosphorige Säure als eine farblose Krystallmasse, welche in Wasser leicht löslich ist und an der Luft zerfliesst. Sie schmilzt bei 70^0 und zersetzt sich beim weiteren Erhitzen in PH_3 und Phosphorsäure:

$$4PO_3H_3 = PH_3 + 3PO_4H_3.$$

An der Luft absorbirt die Säure Sauerstoff und oxydirt sich zu Phosphorsäure. Sie wirkt daher stark reducirend und fällt aus manchen Metallsalzen die freien Metalle. Auch durch die Halogene wird sie bei Gegenwart von Wasser zu Phosphorsäure oxydirt. Die phosphorige Säure ist zweibasisch (s. S. 231) und bildet zwei Reihen Salze, in welchen 1 und 2 Atome H durch Metalle ersetzt sind*). Die Phosphite oxydiren sich nicht an der Luft, wohl aber durch stärkere Oxydationsmittel. Beim Erhitzen zersetzen sie sich meistens in Wasserstoff und pyrophosphorsaure Salze.

Als **Phosphorigsäure-anhydrid** P_2O_3 wurde der Körper betrachtet, welcher beim Leiten von trockener Luft über schwach erhitzten Phosphor erhalten wird. Derselbe entsteht auch beim schwachen Erhitzen von phosphoriger Säure mit Phosphortrichlorid:

$$PO_3H_3 + PCl_3 = P_2O_3 + 3HCl.$$

Der Körper stellt eine weisse, flockige Masse dar, welche leicht sublimirt, und besitzt wahrscheinlich die Formel P_2O_3 oder P_4O_6. Derselbe ist aber kein Anhydrid, da seine wässerige Lösung neutral reagirt.

*) Man nimmt daher für die phosphorige Säure die Structurformel $HPO(OH)_2$ an. Es scheint aber, wenigstens in Verbindungen, noch eine andere phosphorige Säure zu existiren, welcher die symmetrische Formel $P(OH)_3$ zukommt.

Phosphorsäure PO_4H_3, oder **Orthophosphorsäure**, bildet sich beim Auflösen von Phosphorpentoxyd in heissem Wasser und beim Zersetzen von Phosphorpentachlorid oder Phosphoroxychlorid ($POCl_3$) mit Wasser (vgl. Seite 146). Man gewinnt sie durch Zersetzen von Knochenasche $(PO_4)_2Ca_3$ mit Schwefelsäure, oder geeigneter, indem man gelben Phosphor mit Salpetersäure oxydirt. Die wässerige Lösung wird in einer Platinschale zur Trockniss verdampft. Die wasserfreie Phosphorsäure bildet farblose, harte, prismatische Krystalle, welche an der Luft leicht zu einer dicken, stark sauren Flüssigkeit zerfliessen.

Die Phosphorsäure ist dreibasisch und bildet drei Reihen von Salzen, welche man saure (PO_4H_2K), neutrale (PO_4HK_2) und basische (PO_4K_3) genannt hat. Da aber diese Benennungen nicht ganz dem Verhalten der Salze zu Lackmus entsprechen, so ist es rationeller, dieselben als primäre, secundäre und tertiäre zu bezeichnen; oder man benennt sie auch nach der Zahl der durch Metalle ersetzten Wasserstoffatome, z. B. Monokaliumphosphat PO_4H_2K, Dikaliumphosphat PO_4HK_2, Trikaliumphosphat PO_4K_3.

Die tertiären Phosphate sind, mit Ausnahme der Salze der Alkalien, in Wasser unlöslich. Die löslichen Phosphate geben in einer Lösung von Silbernitrat (NO_3Ag) einen gelben Niederschlag von Trisilberphosphat PO_4Ag_3.

Pyrophosphorsäure $P_2O_7H_4$ (Structur Seite 232) bildet sich bei andauerndem Erhitzen der Orthophosphorsäure auf 200—300°, bis in einer mit Ammoniak gesättigten Probe durch Silbernitrat nicht mehr eine gelbe, sondern eine rein weisse Fällung erhalten wird. Ihr Natriumsalz erhält man leicht durch Glühen von Dinatriumphosphat:

$$2PO_4HNa_2 = P_2O_7Na_4 + H_2O.$$

Die Pyrophosphorsäure bildet eine krystallinische Masse, welche leicht in Wasser löslich ist. In Lösung nimmt sie, bei gewöhnlicher Temperatur langsam, beim Erhitzen aber sehr schnell Wasser auf und geht, wie alle Anhydride, in die entsprechende Säure — in Orthophosphorsäure über.

Die Pyrophosphorsäure ist vierbasisch. Ihre Salze sind sehr beständig und verändern sich nicht beim Kochen mit Wasser; mit verdünnten Säuren erwärmt, gehen sie in die Salze der Orthophosphorsäure über. Die löslichen Salze geben mit Silbernitrat einen weissen Niederschlag von $P_2O_7Ag_4$.

Unterphosphorsäure $P_2O_6H_4$. Während die Pyrophosphorsäure eine Anhydridsäure der Phosphorsäure darstellt (s. S. 232), kann die

sog. Unterphosphorsäure als eine gemischte Anhydridsäure der Phosphorsäure und der symmetrischen phosphorigen Säure aufgefasst werden:

$$\begin{matrix} PO(OH)_3 \\ P(OH)_3 \end{matrix} - H_2O = \begin{matrix} PO(OH)_2 \\ \rangle O \\ P(OH)_2. \end{matrix}$$

Dieselbe entsteht, neben phosphoriger Säure und Phosphorsäure, bei der langsamen Oxydation von mit Wasser befeuchtetem Phosphor an der Luft und kann von den beiden letzteren Säuren mittelst ihres schwer löslichen Natriumsalzes $P_2O_6Na_2H_2 + 6H_2O$ getrennt werden; durch Fällen der Lösung des letzteren mit einem löslichen Bleisalze wird das unlösliche Bleisalz $P_2O_6Pb_2$ erhalten. Leichter gewinnt man das Silbersalz der Unterphosphorsäure durch Oxydation von Phosphor mit Salpetersäure bei Gegenwart von Silbernitrat. Die aus dem Silber- oder Bleisalz durch Schwefelwasserstoff abgeschiedene freie Unterphosphorsäure ist in verdünnter Lösung ziemlich beständig und kann unter 30^0 zu einem Syrup eingedunstet werden. Bei höherer Temperatur, leichter bei Gegenwart von Salzsäure oder Schwefelsäure, zerfällt sie in Phosphorsäure und phosphorige Säure. Ungleich der phosphorigen Säure, wirkt sie nicht reducirend, wird aber durch Kaliumpermanganat zu Phosphorsäure oxydirt.

Metaphosphorsäure PO_3H oder $PO_2.OH$, bildet sich beim Erhitzen der Ortho- oder Pyrophosphorsäure auf 400^0. Geeigneter erhält man sie durch Auflösen von Phosphorpentoxyd in kaltem Wasser:

$$P_2O_5 + H_2O = 2PO_3H.$$

Sie bildet eine glasartige durchsichtige Masse (*Acidum phosphoricum glaciale*), welche beim Erhitzen schmilzt und in höherer Temperatur sich unverändert verflüchtigt. Sie zerfliesst an der Luft und löst sich leicht in Wasser. (Die käufliche glasartige Phosphorsäure enthält Natrium- und Magnesiumphosphat und löst sich nur schwierig in Wasser.) Die Lösung coagulirt Eiweisslösung; es ist dies ein charakteristisches Unterscheidungsmerkmal der Metaphosphorsäure von der Ortho- und Pyrophosphorsäure. In wässeriger Lösung geht die Metaphosphorsäure bei gewöhnlicher Temperatur allmählich, beim Sieden aber rasch in Orthophosphorsäure über:

$$PO_3H + H_2O = PO_4H_3.$$

Die Metaphosphorsäure ist einbasisch. Ihre Salze, Metaphosphate genannt, werden leicht durch Glühen der primären Salze der Orthophosphorsäure erhalten:

$$PO_4H_2Na = PO_3Na + H_2O.$$

Beim Kochen ihrer wässerigen Lösungen gehen diese Salze in primäre Salze der Orthophosphorsäure über. Mit Silbernitrat geben die löslichen Salze einen weissen Niederschlag von PO_3Ag.

Ausser den gewöhnlichen Salzen der Metaphosphorsäure existiren noch verschiedene Modificationen derselben, die sich von den polymeren Metaphosphorsäuren $P_2O_6H_2$, $P_3O_9H_3$, $P_4O_{12}H_4$ etc. ableiten. Diese Säuren deriviren von den entsprechenden Polyphosphorsäuren, welche durch Vereinigung von n Molecülen Orthophosphorsäure unter Austritt von n—1 Molecülen Wasser entstehen (vgl. Seite 209), — ähnlich wie die Metaphosphorsäure sich von der Orthophosphorsäure ableitet. Beim Kochen ihrer Lösungen gehen alle diese Salze in primäre Orthophosphate über.

Phosphorsäureanhydrid P_2O_5, oder **Phosphorpentoxyd**, entsteht beim Verbrennen von Phosphor in einem Strom Sauerstoff oder trockener Luft.

Zur Darstellung des Phosphorpentoxydes dient folgendes Verfahren. In dem gläsernen Ballon A (Fig. 86) wird in einem an der Glasröhre *ab* befestigen eisernen Schälchen Phosphor verbrannt. Die zur Verbrennung nöthige Luftmenge wird vermittelst eines Aspirators durch den Ballon gesaugt; um sie vollständig zu trocknen, lässt man sie zuerst durch die gebogene Röhre streichen, welche mit Schwefelsäure befeuchtete Bimsteinstücke enthält. Nachdem der Phosphor verbrannt ist, wirft man durch die Röhre *ab* neue Stückchen Phosphor auf das Schälchen und verschliesst sogleich die obere Oeffnung der Röhre mit einem Kork. Das gebildete Phosphorpentoxyd sammelt sich theils im Ballon A, theils in der Vorlage an.

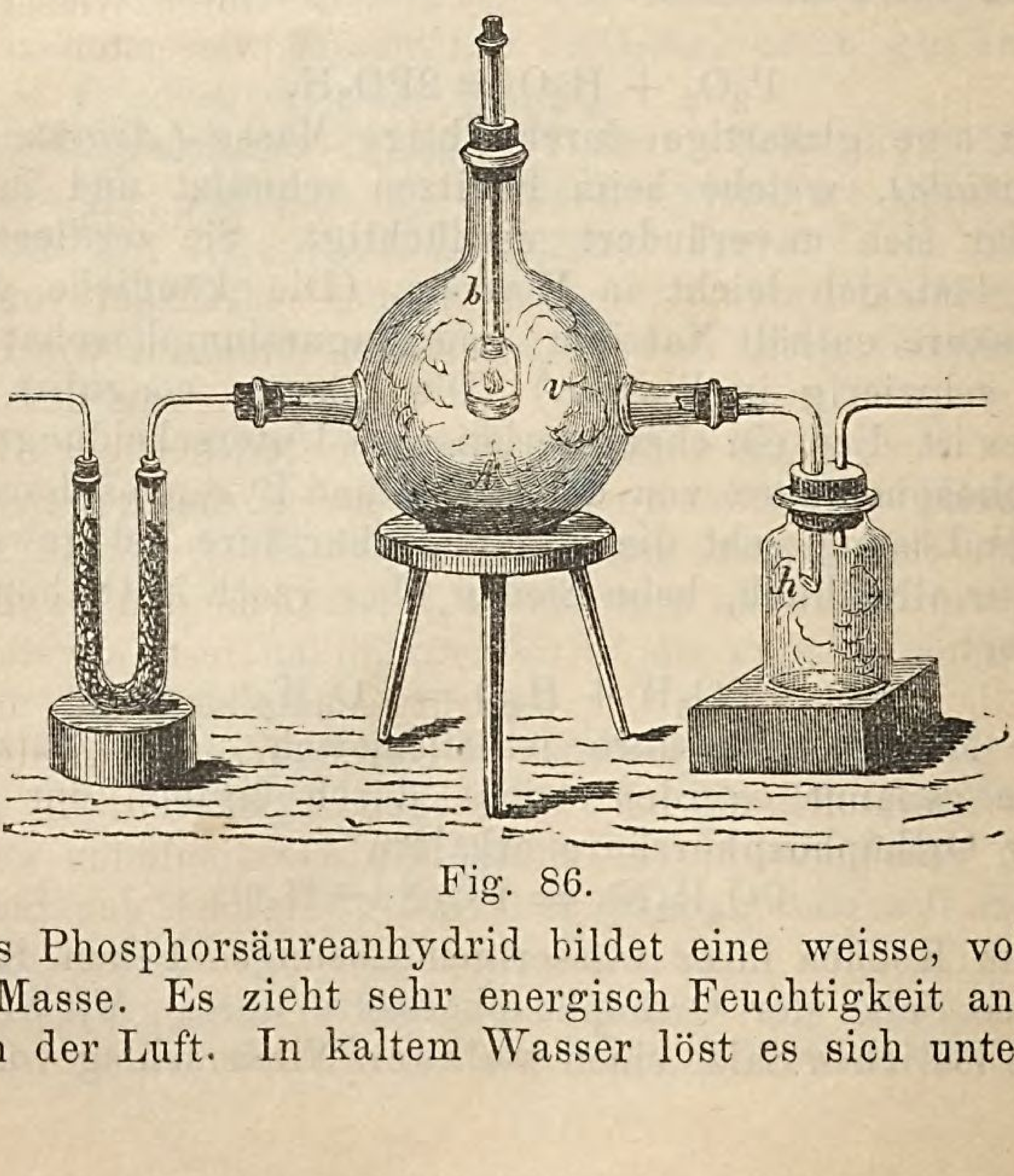


Fig. 86.

Das Phosphorsäureanhydrid bildet eine weisse, voluminöse, flockige Masse. Es zieht sehr energisch Feuchtigkeit an und zerfliesst an der Luft. In kaltem Wasser löst es sich unter Zischen

zu Metaphosphorsäure. Wegen seiner grossen Affinität zu Wasser dient es als das energischste Mittel zum Trocknen der Gase, wie auch um vielen Substanzen Wasser zu entziehen.

Chloranhydride der Säuren des Phosphors. Die Seite 145—147 erwähnten Halogenverbindungen des Phosphors können als die Halogen-Anhydride der phosphorigen und der Phosphorsäure betrachtet werden (vgl. Seite 211). Die Verbindungen PCl_3, PBr_3 und PJ_3 deriviren von der phosphorigen Säure, da sie mit Wasser letztere Säure bilden:

$$PCl_3 + 3H_2O = PO_3H_3 + 3HCl.$$

Die Körper $POCl_3$, $POBr_3$ sind die Halogenanhydride der Phosphorsäure:

$$POCl_3 + 3H_2O = PO(OH)_3 + 3HCl;$$

während PCl_5 und PBr_5 dem normalen Hydroxyde $P(OH)_5$ entsprechen, welches nicht in freiem Zustande erhalten worden ist.

Dem Phosphoroxychlorid $POCl_3$ entspricht das

Phosphorsulfochlorid $PSCl_3$. Es entsteht bei der Einwirkung von PCl_5 auf Schwefelwasserstoff und auf einige Schwefelmetalle:

$$PCl_5 + H_2S = PSCl_3 + 2HCl,$$

eine Reaction, welche ganz analog der Bildung des Phosphoroxychlorids ist. Das Phosphorsulfochlorid $PSCl_3$ bildet eine farblose, an der Luft rauchende Flüssigkeit, welche bei 124° siedet. Durch Wasser wird es in Phosphorsäure, Chlorwasserstoff und Schwefelwasserstoff zersetzt.

Verbindungen des Phosphors mit Schwefel.

Mit Schwefel bildet der Phosphor eine Anzahl von Verbindungen, welche durch directes Zusammenschmelzen von Phosphor mit Schwefel erhalten werden. Da die Vereinigung des gewöhnlichen Phosphors mit Schwefel meistens unter heftiger Explosion vor sich geht, so muss man zur Darstellung dieser Schwefelverbindungen rothen Phosphor anwenden.

Die Verbindungen P_2S_3 und P_2S_5, welche den Oxyden P_2O_3 und P_2O_5 ganz analog constituirt sind, bilden feste krystallinische Körper, die bei höherer Temperatur schmelzen und unzersetzt sublimiren; P_2S_5 siedet bei 530°. Durch Wasser werden sie in Schwefelwasserstoff und die entsprechenden Säuren: in phosphorige, resp. Phosphorsäure zersetzt. Mit Alkalisulfiden vereinigen sie sich zu Verbindungen (wie PS_4K_3), welche den Salzen der Phosphorsäure ganz analog zusammengesetzt sind (vgl. Sulfosalze des Arsens).

Die Verbindungen P_2S und P_4S bilden bei gewöhnlicher

Temperatur Flüssigkeiten, welche sich an der Luft leicht entzünden.

Ausser den beschriebenen Verbindungen des Phosphors existiren noch verschiedene andere, namentlich stickstoffhaltige, welche indessen weniger untersucht sind und vorläufig nur geringes Interesse bieten. Solche Verbindungen sind PN_2H (Phospham), PNO, $PNCl_2$. Lässt man Ammoniak auf Phosphoroxychlorid $POCl_3$ einwirken, so entstehen durch Ersetzung von Chlor durch die Gruppe Amido (NH_2) sogenannte Amidverbindungen: $POCl_2(NH_2)$, $POCl(NH_2)_2$ und $PO(NH_2)_3$.

3. Sauerstoffverbindungen des Arsens.

As_2O_3 Arsentrioxyd	AsO_3H_3 Arsenige Säure
As_2O_5 Arsenpentoxyd	AsO_4H_3 Arsensäure.

Arsenigsäure-anhydrid As_2O_3, oder Arsentrioxyd, kommt in der Natur als Arsenikblüthe vor. Es entsteht beim Verbrennen von Arsen in Sauerstoff oder an der Luft, und durch Oxydation von Arsen mit verdünnter Salpetersäure. Im Grossen wird es hüttenmässig als Nebenproduct beim Rösten arsenhaltiger Erze gewonnen. Das sich hierbei bildende Arsentrioxyd verflüchtigt sich und wird in gemauerten Kammern aufgefangen, in denen es sich in Gestalt eines weissen Pulvers (*weisser Arsenik* oder *Giftmehl*) condensirt. Um es zu reinigen, wird es nochmals in eisernen Cylindern sublimirt, und in Gestalt einer durchsichtigen amorphen, glasartigen Masse erhalten (Arsenikglas), deren specif. Gewicht 3,78 beträgt. Beim Aufbewahren wird die glasartige Masse allmählich undurchsichtig, porzellanartig, nimmt eine krystallinische Structur an und erniedrigt ihr specif. Gewicht auf 3,69. Löst man Arsenik in heisser Salzsäure, so krystallisirt er beim Erkalten in glänzenden regulären Octaëdern. Hierbei bemerkt man die interessante Erscheinung, dass die Lösung des glasartigen Arseniks beim Krystallisiren im Dunkeln stark leuchtet, während die porzellanartige Modification nicht dies Verhalten zeigt. In ähnlichen Formen des regulären Systems krystallisirt das Arsentrioxyd auch beim raschen Abkühlen seiner Dämpfe, während beim langsamen Abkühlen sich rhombische Prismen bilden; das Arsentrioxyd ist daher dimorph. An der Luft erhitzt, sublimirt es über 218°, ohne zu schmelzen; bei höherem Druck aber (in zugeschmolzenen Röhren) schmilzt es zu einer Flüssigkeit, die glasartig erstarrt.

Die Dampfdichte des Arsentrioxydes beträgt 198 ($H = 1$); sie bleibt constant bis zu 1560°. Entsprechend der Formel As_2O_3 (= 197,7) müsste die Dampfdichte = 98,8 sein. Aus der experimentell gefundenen doppelt so grossen Dampfdichte folgt, dass die Gasmolecüle des Arsentrioxydes die doppelte Formel As_4O_6 besitzen. Wir sahen früher, dass das Molecül des freien Arsens ebenfalls aus 4 Atomen (As_4) besteht; im Arsentrioxyd erhält sich mithin diese complicirte Arsengruppe, während die Molecüle des Arsenwasserstoffs (AsH_3) und Arsenchlorürs $(AsCl)_3$ nur 1 Atom Arsen enthalten.

In Wasser löst sich das Arsentrioxyd nur schwierig; die Lösung besitzt einen süsslichen, unangenehm metallischen Geschmack, zeigt nur schwach saure Reaction und wirkt äusserst giftig. In Säuren löst es sich sehr leicht und bildet mit denselben wahrscheinlich Salze; wenigstens verflüchtigt sich beim Kochen einer Lösung von As_2O_3 in starker Salzsäure Arsenchlorür $AsCl_3$. Es zeigt sich hierin, wie auch in seiner nur schwach sauren Natur, eine Aeusserung des basischen Charakters des Arsentrioxyds, entsprechend der schon theilweise metallischen Natur des Arsens (vgl. Seite 152).

Durch nascirenden Wasserstoff wird das As_2O_3 in Arsenwasserstoff übergeführt; durch Erhitzen mit Kohle wird es zu Arsen reducirt. Erhizt man As_2O_3 in einer engen Glasröhre mit Kohle, so setzt sich das reducirte Arsen an den Wänden als Metallspiegel ab. Durch Oxydationsmittel wird das Arsentrioxyd zu Arsensäure oxydirt.

Die dem Anhydride entsprechende **arsenige Säure** AsO_3H_3 ist im freien Zustande nicht bekannt. Sie existirt wahrscheinlich in der wässerigen Lösung, scheidet sich aber beim Verdunsten der letzteren als Anhydrid aus. In ihren Salzen (Arsenite genannt) ist sie dreibasisch und bildet meistens tertiäre Salze: AsO_3Ag_3, $(AsO_3)_2Mg_3$. Die in Wasser löslichen Salze der Alkalien dienen als starke Reductionsmittel, indem sie in arsensaure Salze übergehen.

Ausser den normalen Salzen existiren noch solche, welche von der Metaarsenigen Säure AsO_2H deriviren (v. S. 217).

Arsensäure AsO_4H_3 entsteht durch Oxydation von Arsen oder Arsentrioxyd mit concentrirter Salpetersäure oder mittelst Chlor. Beim Verdunsten der Lösung scheiden sich rhombische Krystalle aus, von der Zusammensetzung $AsO_4H_3 + \frac{1}{2}H_2O$, welche an der Luft zerfliessen. Die Krystalle schmelzen bei 100°, verlieren ihr Krystallwasser und geben die wasserfreie Orthoarsensäure AsO_4H_3, welche auf 140—180° erhitzt, sich in Pyroarsensäure $As_2O_7H_4$ verwandelt:

$$2AsO_4H_3 = As_2O_7H_4 + H_2O.$$

Letztere verliert bei 200^0 abermals Wasser und wird zu **Metaarsensäure** AsO_3H. Beim Lösen in Wasser gehen beide letztere Säuren wieder in Orthoarsensäure über. Die Arsensäure verhält sich daher ganz analog der Phosphorsäure.

Bei der Rothglühhitze verliert die Metaarsensäure alles Wasser und geht in **Arsensäure-Anhydrid** As_2O_5 über, welches eine weisse glasartige Masse bildet. Bei sehr starkem Glühen zerfällt das Anhydrid in As_2O_3 und O_2; in Wasser löst es sich allmählich zu Arsensäure.

Die Orthoarsensäure ist in Wasser leicht löslich und stellt eine stark dreibasische Säure dar. Ihre Salze, Arseniate genannt, sind den Phosphaten sehr ähnlich und isomorph. Silbernitrat giebt mit den löslichen Salzen einen rothbraunen Niederschlag von Trisilberarseniat AsO_4Ag_3.

Verbindungen des Arsens mit Schwefel.

Aehnlich wie der Phosphor, bildet das Arsen beim Zusammenschmelzen mit Schwefel mehrere Verbindungen. In diesen Verbindungen äussert sich schon deutlich der metallische Charakter des Arsens, da dieselben ebenfalls (nach der allgemeinen Bildungsweise der Schwefelmetalle) durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf die Sauerstoffverbindungen des Arsens erhalten werden können:

$$As_2O_3 + 3H_2S = As_2S_3 + 3H_2O.$$

Arsentrisulfid As_2S_3 wird aus den Lösungen der arsenigen Säure oder ihrer Salze durch Schwefelwasserstoff als citronengelbes amorphes Pulver gefällt. Auch aus den Lösungen der Arsensäure erhält man Arsentrisulfid (zugleich mit Schwefel gemengt), da dieselbe durch H_2S zuerst zu arseniger Säure reducirt wird ($As_2O_5 + 2H_2S = As_2O_3 + 2H_2O + 2S$). Am leichtesten lässt sich As_2S_3 durch Schmelzen von As_2O_3 mit Schwefel darstellen. In der Natur kommt As_2S_3 als Auripigment vor, in Gestalt einer glänzenden, blätterig krystallinischen Masse von goldgelber Farbe, mit dem specif. Gewicht 3,4. Schmilzt man künstlich dargestelltes Arsentrisulfid, so erstarrt es zu einer ähnlichen gelben Masse, deren specif. Gewicht indessen nur 2,7 beträgt. In Wasser und Säuren ist das Arsentrisulfid unlöslich, löst sich aber leicht in Ammoniak und in den Alkalien.

Arsenpentasulfid As_2S_5 scheidet sich aus der Lösung von

Natriumsulfarseniat (AsS_4Na_3 — siehe unten) durch Zusatz von Säuren als hellgelbes Pulver aus.

Ausser diesen beiden Schwefelverbindungen, welche den Oxyden As_2O_3 und As_2O_5 ganz analog sind, existirt noch das **Arsendisulfid** As_2S_2. Es kommt in der Natur als *Realgar* vor, in schönen rubinrothen Krystallen, vom specif. Gewicht 3,5 und wird als Malerfarbe benutzt. Künstlich erhält man das Realgar durch Zusammenschmelzen von Arsen mit Schwefel.

Sulfosalze des Arsens. Wegen der Aehnlichkeit des Schwefels mit dem Sauerstoff, lässt sich die Existenz von Schwefelverbindungen des Arsens (wie auch anderer Elemente) voraussehen, welche den Sauerstoffsäuren entsprechen, wie z. B. schwefelarsenige Säure AsS_3H_3 und Schwefelarsensäure AsS_4H_3. Diese Säuren sind indessen im freien Zustande nicht bekannt, wohl aber ihre Salze, welche Schwefel- oder Sulfosalze genannt werden und ganz den Sauerstoffsalzen entsprechen. Wie die Sauerstoffsalze durch Vereinigung von Metalloxyden mit Säureanhydriden erhalten werden können, so entstehen die Sulfosalze durch Vereinigung von Alkalisulfiden mit solchen Sulfiden, welche den Säureanhydriden entsprechen (saure Sulfide):

$$As_2S_3 + 3K_2S = \underset{\text{Trikalium-sulfarsenit}}{2AsS_3K_3}$$

$$As_2S_5 + 3K_2S = \underset{\text{Trikalium-sulfarseniat.}}{2AsS_4K_3}$$

Zur Darstellung dieser Sulfosalze löst man Schwefelarsen in der wässerigen Lösung von Schwefelalkalien, oder man leitet Schwefelwasserstoff durch die alkalische Lösung der Sauerstoffsalze:

$$AsO_4K_3 + 4H_2S = AsS_4K_3 + 4H_2O.$$

Die Sulfosalze der Alkalien und des Ammoniums sind in Wasser leicht löslich und scheiden sich beim Verdunsten der Lösungen meist in Krystallen aus. Durch Säuren werden sie zersetzt, indem Schwefelarsen sich ausscheidet und Schwefelwasserstoff frei wird:

$$2AsS_4K_3 + 6HCl = As_2S_5 + 6KCl + 3H_2S.$$

Aehnliche Sulfosalze wie Arsen (und Phosphor, s. S. 237) geben auch Antimon, Kohlenstoff, Zinn, Gold, Platin und einige andere Metalle, deren Oxyde mit Basen Salze zu bilden vermögen.

4. Sauerstoffverbindungen des Antimons.

Das Antimon bildet den Arsenverbindungen ganz analog constituirte Sauerstoffverbindungen: Sb_2O_3 und Sb_2O_5. In diesen Verbindungen äussert sich noch deutlicher der metallische Charakter

des Antimons, welcher, wie wir sahen, auch in den Halogenverbindungen hervortritt. Die niedrigste Sauerstoffverbindung Sb_2O_3 besitzt nicht mehr saure, sondern fast nur basische Eigenschaften, bildet Salze nur mit Säuren und wird daher Antimonoxyd genannt. Ihr normales Hydrat SbO_3H_3, welches der arsenigen Säure AsO_3H_3 entspricht, ist nicht bekannt; es existirt aber ein der metaarsenigen Säure analoges Hydrat SbO_2H oder $SbO.OH$, welches sich wie eine Base verhält.

Die höhere Oxydationsstufe, das Antimonpentoxyd Sb_2O_5, hat hingegen eine säureartige Natur und bildet Salze mit den Basen. Das Hydrat SbO_4H_3 oder die Orthoantimonsäure, wie auch deren Salze, sind nicht erhalten worden. Die bekannten Salze leiten sich von der Pyroantimonsäure $Sb_2O_7H_4$ und der Metaantimonsäure SbO_3H ab, welche beide auch in freiem Zustande existiren.

Antimonoxyd Sb_2O_3 oder Sb_4O_6 entsteht beim Verbrennen von Antimon an der Luft und bei der Oxydation desselben mittelst etwas verdünnter Salpetersäure. Durch Sublimation kann man es in zwei verschiedenen Krystallsystemen, in regulären Octaëdern und in rhombischen Prismen, krystallisirt erhalten. In denselben Formen krystallisirt auch das Arsentrioxyd; beide Verbindungen sind also isodimorph. Die Dampfdichte des Antimonoxydes entspricht, analog der des Arsentrioxydes (S. 239) der verdoppelten Formel Sb_4O_6. Fügt man zu der Lösung von Antimontrichlorid Natriumcarbonat, so scheidet sich ein weisser Niederschlag von Antimonhydrat oder antimoniger Säure SbO_2H aus:

$$2SbCl_3 + 3CO_3Na_2 + H_2O = 2SbO.OH + 6NaCl + 3CO_2.$$

Beim Kochen geht das Hydrat in Antimonoxyd über. Das Oxyd und das Hydrat lösen sich in Kali- oder Natronlauge auf, indem sie wahrscheinlich Salze bilden (SbO_2Na), welche indessen schon beim Verdampfen der Lösung sich zersetzen. In diesem Verhalten äussert sich noch die säureartige Natur des Antimonhydrates, welches daher auch antimonige Säure genannt wird.

Mit Säuren bildet das Antimonoxyd Salze, welche sich entweder von dem normalen Hydrate SbO_3H_3 oder von dem Hydrate $SbO_2H = SbO.OH$ ableiten. In den Salzen der ersten Art sind 3 Wasserstoffatome des Hydrates durch Säureradicale ersetzt, oder, was dasselbe ist, ein 3-werthiges Antimonatom vertritt 3 Atome Wasserstoff der Säuren:

$$\underset{\text{Antimonnitrat.}}{SbO_3(NO_2)_3 \text{ oder } (NO_3)_3Sb}$$

In der anderen Art von Antimonsalzen, welche sich vom Hydrat SbO.OH ableiten, ist der Wasserstoff durch 1-werthige Säurereste ersetzt, oder der Wasserstoff der Säure wird durch die 1-werthige Gruppe SbO, welche Antimonyl genannt wird, vertreten:

$$SbO.O.NO_2 \text{ oder } NO_3(SbO)$$

Antimonylnitrat.

Unter diesen Salzen erwähnen wir folgende:

Antimonsulfat $(SO_4)_3Sb_2$, oder schwefelsaures Antimon, scheidet sich beim Erkalten einer Lösung von Antimonoxyd in heisser conc. Schwefelsäure aus.

Antimonylsulfat $SO_4(SbO)_2$, oder schwefelsaures Antimonyl, bildet sich beim Lösen von Antimonoxyd in etwas verdünnter Schwefelsäure und krystallisirt beim Abkühlen in feinen Nadeln. Beide Salze werden durch Wasser unter Bildung basischer Salze zersetzt; die basische Natur des Antimonoxydes ist daher nur eine schwache.

Antimonsäure SbO_3H, oder richtiger **Metaantimonsäure**, wird durch Erwärmen von Antimon mit concentrirter Salpetersäure erhalten und bildet ein weisses Pulver, welches in Wasser und in Salpetersäure fast unlöslich ist, aber blaues Lackmuspapier röthet. Sie ist eine schwache, einbasische Säure, deren Salze meist unlöslich sind.

Versetzt man Antimonpentachlorid mit viel Wasser, so scheidet sich **Pyroantimonsäure** $Sb_2O_7H_4$ als weisses Pulver aus. Ihre Salze werden durch Schmelzen von Antimonsäure oder von metaantimonsauren Salzen mit Kalium- oder Natriumhydroxyd erhalten:

$$2SbO_3K + 2KOH = Sb_2O_7K_4 + H_2O.$$

Aus den Lösungen dieser Salze wird durch Salzsäure Pyroantimonsäure gefällt.

Bei schwachem Glühen giebt die Meta- wie auch die Pyrosäure **Antimonsäure-Anhydrid** Sb_2O_5, welches eine gelbe amorphe Masse bildet, die sich in Salzsäure löst. Glüht man die Sauerstoffverbindungen andauernd bei Zutritt von Luft, so werden dieselben in das Oxyd Sb_2O_4 verwandelt, welches man als antimonsaures Antimonyl $SbO_3.SbO$ oder als gemischtes Anhydrid $\left.\begin{matrix}SbO_2\\SbO\end{matrix}\right\}O$ betrachten kann. Es bildet ein weisses, beim Erhitzen gelb werdendes Pulver, das feuerbeständig ist.

Verbindungen des Antimons mit Schwefel.

Diese Verbindungen sind den Schwefelverbindungen des Arsens ganz analog und bilden gleich letzteren mit den Schwefelalkalien Sulfosalze (Seite 241), die ganz den Sauerstoffsalzen ent-

sprechen. Durch Säuren wird aus den Sulfosalzen Schwefelantimon ausgeschieden.

Antimontrisulfid Sb_2S_3 findet sich in der Natur als Grauspiessglanzerz in strahlig krystallinischen Massen, von dunkelgrauer Farbe und metallischem Glanz; specif. Gewicht = 4,7. Beim Erhitzen schmilzt es und sublimirt. Das künstliche, durch Fällen einer Lösung von Antimonoxyd mit Schwefelwasserstoff erhaltene Antimontrisulfid, bildet ein amorphes rothes Pulver. Geschmolzen erstarrt es zu einer dem Grauspiessglanzerz ganz ähnlichen Masse. In concentrirter Salzsäure löst sich das Trisulfid beim Erwärmen zu Antimontrichlorid.

Die Verbindung Sb_2S_2O findet sich in der Natur als Rothspiessglanzerz, kann künstlich dargestellt werden, und dient unter dem Namen Antimonzinnober als schön rothe Farbe. Das in der Medicin gebrauchte *Kermes minerale* wird durch Kochen von Antimonsulfid mit Natriumcarbonatlösung erhalten und ist ein Gemenge von Sb_2S_3 mit Sb_2O_3.

Antimonpentasulfid Sb_2S_5, oder Goldschwefel *(Sulfur auratum)*, wird durch Schwefelwasserstoff aus sauren Lösungen der Antimonsäuren gefällt; bequemer erhält man es durch Fällen von Natriumsulfantimonat SbS_4Na_3 mit Salzsäure:

$$2SbS_4Na_3 + 6HCl = Sb_2S_5 + 6NaCl + 3H_2S.$$

Es ist ein orangerothes, dem Antimontrisulfid ähnliches Pulver, welches sich beim Erhitzen in Sb_2S_3 und S_2 zersetzt. In starker Salzsäure löst es sich unter Ausscheidung von Schwefel und Schwefelwasserstoff zu Antimontrichlorid.

Das Natriumsulfantimoniat SbS_4Na_3 (Schlippe'sches Salz genannt) wird durch Kochen von gepulvertem Sb_2S_3 mit Schwefel und Natronlauge erhalten (vergl. Seite 241). Es krystallisirt in grossen gelblichen Tetraëdern, welche 9 Molecüle Wasser enthalten ($SbS_4Na_3 + 9H_2O$) und sich an der Luft rasch mit einer braunen Schicht von Sb_2S_5 überziehen. Es dient hauptsächlich zur Darstellung des officinellen Goldschwefels.

Die Affinität der Elemente der Stickstoffgruppe zum Wasserstoff nimmt mit Erhöhung des Atomgewichts, entsprechend der Zunahme des metallischen Charakters, successive ab, während die Affinität zu Chlor, den thermo-chemischen Verhältnissen nach zu schliessen, im Allgemeinen zunimmt (vgl. S. 157). Indessen ist die Wärmeentwickelung bei der Bildung von $AsCl_3$ etwas geringer als diejenige beim PCl_3, woraus die geringe Beständigkeit der Verbindungen AsX_5 (s. S. 152) eine theilweise Erklärung findet. Noch deutlicher äussert sich die

schwächere Affinität des Arsens in den Sauerstoffverbindungen, indem, ganz ähnlich wie bei den Elementen der Halogen- und Sauerstoffgruppe (vgl. S. 197 und 216), das dem Brom und Selen entsprechende Arsen

$$Br = 79{,}7 \quad Se = 79 \quad As = 75$$

bei der Bildung seiner Verbindungen eine geringere Wärmeentwickelung zeigt:

$$(N, O_4, H_3, Aq) = 117{,}4 \qquad (N_2, O_5, Aq) = 29{,}8$$
$$(P, O_4, H_3, Aq) = 305{,}3 \qquad (P_2, O_5) = 363{,}8$$
$$(As, O_4, H_3, Aq) = 215{,}2 \qquad (As_2, O_5) = 219{,}4.$$

Die Phosphorsäure ist daher beständiger und energischer als Salpetersäure und Arsensäure; Salpetersäure oxydirt Phosphor und Arsen zu Phosphorsäure resp. Arsensäure. Die Arsensäure wird leicht zu arseniger Säure reducirt.

Vanadin. Niob. Tantal.

$$Vd = 51{,}2 \quad Nb = 94 \quad Ta = 182.$$

In naher Beziehung zu der Gruppe des Phosphors stehen 3 seltene Elemente, das Vanadin, Niob und Tantal. Sie bilden ganz ähnliche Verbindungen wie die Elemente der Phosphorgruppe, besitzen aber einen mehr metallischen Charakter und verbinden sich nicht mit Wasserstoff. Anderseits zeigen diese Elemente manche Aehnlichkeit mit Chrom, Eisen und Wolfram, von welchen sie in ihren natürlichen Verbindungen häufig begleitet werden (vgl. das periodische System der Elemente).

Das **Vanadin** findet sich in der Natur hauptsächlich in Form von Salzen der Vanadinsäure (Vanadinbleierz) und in einigen Eisenerzen. In freiem Zustande wird es durch Glühen der Vanadinchloride in Wasserstoff erhalten, als ein weisslichgraues, metallglänzendes Pulver vom specif. Gewicht 5,5. Es ist schwer schmelzbar und verändert sich nicht an der Luft. Erhitzt, verbrennt es zu Vd_2O_5.

Vanadintrichlorid $VdCl_3$ bildet rothe Tafeln, die an der Luft leicht zerfliessen; es ist nicht flüchtig.

Vanadinoxychlorid $VdOCl_3$ entsteht durch Erhitzen eines Gemenges von Vd_2O_3 und Kohle in Chlorgas und bildet eine citronengelbe Flüssigkeit, vom specif. Gewicht 1,84, die bei 120° siedet. Es raucht stark an der Luft und zersetzt sich mit Wasser (analog dem Phosphoroxychlorid) in Vanadinsäure und Salzsäure. Die Dampfdichte beträgt 86 ($VdOCl_3 = 173{,}2$).

Vanadinoxyd Vd_2O_3 wird durch Glühen von Vd_2O_5 im Wasserstoffstrom erhalten und bildet ein schwarzes Pulver. Mit Sauerstoff vereinigt es sich zu Vd_2O_5.

Vanadinpentoxyd Vd_2O_5, oder Vanadinsäureanhydrid, durch Schmelzen der natürlichen Vanadinverbindungen mit Salpeter und weitere Behandlung darstellbar, ist eine braune Masse. Es löst sich

in den Alkalien und bildet mit Metallen Salze der Vanadinsäure VdO_4H_3 und der Metavanidinsäure VdO_3H.

Alle diese Verbindungen sind denen der Elemente der Phosphorgruppe ganz analog constituirt. Ausser ihnen bildet das Vanadin aber noch andere Verbindungen, welche denen des Schwefels und Chroms ähnlich sind. Zu Letzteren gehören das Dichlorid $VdCl_2$ und das Vanadintetrachlorid $VdCl_4$; ferner Vanadinoxydul VdO, Vanadindioxyd VdO_2 und $VdOCl_2$. Das Vanadintetrachlorid $VdCl_4$ ist eine rothbraune, bei 154° siedende Flüssigkeit; seine Dampfdichte beträgt 96 ($VdCl_4$ = 192,6).

Niob = Nb und **Tantal** = Ta sind in freiem Zustande nicht bekannt. Die Chlorverbindungen $NbCl_5$ und $TaCl_5$ sind flüchtig und werden durch Wasser zersetzt. Die Oxyde Nb_2O_5 und Ta_2O_5 bildet mit Basen Salze der Niobsäure NiO_4H_3 und Tantalsäure TaO_4H_3.

4. Sauerstoffverbindungen der Elemente der Kohlenstoffgruppe.

Nach Analogie mit den Hydroxylderivaten der Elemente der 3 ersten Gruppen:

$$ClO_3.OH \qquad SO_2(OH)_2 \qquad PO(OH)_3,$$

entsprechend den Halogenverbindungen CCl_4, $SiCl_4$ und $SnCl_4$, lässt sich für die 4-werthigen Elemente Kohlenstoff, Silicium und Zinn die Existenz folgender normaler Hydroxylderivate voraussehen:

$\overset{IV}{C}(OH)_4$	$\overset{IV}{Si}(OH)_4$	$\overset{IV}{Sn}(OH)_4$
Normale Kohlensäure	Normale Kieselsäure	Normale Zinnsäure.

Diese normalen Hydrate oder Säuren sind jedoch wenig beständig und existiren meist nur in einigen Derivaten. Durch Ausscheidung eines Molecüls Wasser gehen sie in folgende Verbindungen über:

	CO_3H_2	SiO_3H_2	SnO_3H_2.
oder	$\overset{IV}{C}O(OH)_2$	$\overset{IV}{Si}O(OH)_2$	$\overset{IV}{Sn}O(OH_2)$
	Kohlensäure	Kieselsäure	Zinnsäure.

Diese Hydroxylderivate verhalten sich zu den normalen Derivaten, wie die Metasäuren der Elemente der Stickstoffgruppe zu den Orthosäuren (vgl. Seite 217). Sie bilden die gewöhnlichen Säuren der 4-werthigen Elemente Kohlenstoff, Silicium und Zinn und sind, da sie 2 Hydroxyle enthalten, 2-basisch.

Der Kohlenstoff ist das niedrigste Glied dieser Gruppe mit dem kleinsten Atomgewicht. Ihm entsprechen unter den Elementen der andern 3 Gruppen der Stickstoff, der Sauerstoff und das Fluor:

$C = 11,96$ $N = 14,01$ $O = 15,96$ $Fl = 19$.

Fluor und Sauerstoff geben keine Sauerstoffsäuren. Die normale Säure des Stickstoff $N(OH)_3$ ist sehr unbeständig und geht leicht in die Metasäure $NO_2.OH$ über, die in Freiheit gesetzt sofort in ihr Anhydrid und Wasser zerfällt. Dem entsprechend ist auch die normale Kohlensäure $C(OH)_4$ nicht beständig. Aber auch die Meta- oder gewöhnliche Kohlensäure CO_3H_2 ist sehr unbeständig und zerfällt, wenn sie aus ihren Salzen ausgeschieden wird, sogleich in Wasser und das Anhydrid CO_2. Auch die Kieselsäure und die Zinnsäure zerfallen leicht beim Erhitzen in Wasser und ihre Anhydride:

CO_2	SiO_2	SnO_2
Kohlensäure-Anhydrid	Kieselsäure-Anhydrid	Zinnsäure-Anhydrid.

1. Sauerstoffverbindungen des Kohlenstoffs.

Kohlendioxyd CO_2, oder Kohlensäure-Anhydrid (gewöhnlich Kohlensäure genannt), entsteht beim Verbrennen von Kohle und Kohlenstoffverbindungen an der Luft oder in Sauerstoff. Es findet sich in freiem Zustande in der Luft (in 100 Volumen durchschnittlich 0,05 Volume) und in vielen Mineralquellen (Sauerbrunnen), und entströmt in vielen vulkanischen Gegenden der Erde (so in der Hundsgrotte bei Neapel und in der Eifel). Im flüssigen Zustande kommt es in einigen krystallinischen Mineralien (Bergkrystall, Topas) in kleinen Hohlräumen eingeschlossen vor. Im Grossen wird es durch Verbrennen von Coaks oder Glühen von Kalkstein dargestellt; im Laboratorium gewinnt man es am bequemsten durch Zersetzen von kohlensaurem Calcium (Marmor oder Kreide) mit verdünnter Salzsäure:

$$\underset{\text{Calciumcarbonat}}{CO_3Ca} + 2HCl = \underset{\text{Chlorcalcium.}}{CaCl_2} + CO_2 + H_2O$$

Das Kohlendioxyd ist ein farbloses Gas, von schwach säuerlichem Geruch und Geschmack. Seine Gasdichte beträgt 1,527 (Luft = 1) oder 21,94 (H = 1), entsprechend der Molecularformel $CO_2 = 43,89$. Wegen seiner Schwere lässt sich das Gas durch Verdrängen von Luft aufsammeln, wie auch aus einem Gefäss in ein anderes, mit Luft gefülltes, übergiessen. Durch Druck kann das Kohlendioxyd, wie das zuerst Faraday ausführte, zu einer Flüssigkeit verdichtet werden. Es dienten dazu die Apparate von Thilorier und Natterer. Gegenwärtig kommt das flüssige Kohlendioxyd, einge-

schlossen in schmiedeeiserne Cylinder, im Handel vor und findet vielfach technische Anwendung, — so zum Dichten von Gussstahl.

Die Verdichtung des Kohlendioxydes erfolgt nur unterhalb der Temperatur von $+30{,}9^0$ C.; es ist das die kritische Temperatur des Kohlendioxydes (s. S. 37). Die Spannkraft bei dieser Temperatur (der kritische Druck) beträgt 73,6 Atmosphären. Lässt man flüssiges Kohlendioxyd, welches in einem geschlossenen Gefäss enthalten ist, durch Oeffnen des Hahnes in die Luft (unter gewöhnlichem Druck) entweichen, so erstarrt es sofort (s. unten) zu einer weissen schneeartigen Masse, indem durch Verdunsten eines Theiles des flüssigen Körpers so viel Wärme entzogen wird, dass der Rest erstarrt. Das feste Kohlendioxyd ist ein sehr schlechter Wärmeleiter und verdunstet sehr langsam. Obgleich seine Temperatur sehr niedrig ist (s. unten), so kann man es doch im lockeren Zustande ungefährdet in die Hand nehmen, da es stets von einer Gasschicht getragen ist, also nicht unmittelbar die Haut berührt; wenn man es aber mit den Fingern fest zusammendrückt, so verursacht es schmerzhafte Brandwunden.

Die Temperatur des an der Luft unter gew. Druck verdunstenden festen Kohlendioxydes (seine Siedetemperatur) beträgt gegen -78^0 (nach Faraday unter -99^0). Mit wenig Aether bildet das feste Kohlendioxyd eine breiige Masse, die die Wärme besser leitet und sich daher als Abkühlungsmittel eignet; im Vacuum erniedrigt sich ihre Temperatur bis zu -140^0 C.

Man gewinnt leicht das flüssige Kohlendioxyd, wenn man die feste schneeartige Masse in eine dickwandige Glasröhre einstampft und letztere dann zuschmilzt. Es bildet eine farblose leicht bewegliche Flüssigkeit. Sein specif. Gewicht beträgt bei 0^0 0,923, bei 10^0 0,868, bei 20^0 0,782. Sein Ausdehnungscoefficient ist daher grösser als der der Gase; ähnlich verhalten sich aber auch andere nur durch starken Druck condensirbare Körper. Erwärmt man das in einer Glasröhre befindliche flüssige Kohlendioxyd, so dehnt es sich rasch aus und verwandelt sich plötzlich bei der kritischen Temperatur von $+30{,}9^0$ in Gas. An diesem Verhalten kann man leicht erkennen ob die in Mineralien befindlichen flüssigen Einschlüsse (s. oben) aus flüssigem Kohlendioxyd bestehen.

Kühlt man das in einer Glasröhre befindliche flüssige Kohlendioxyd in einem Gemenge von festem schneeförmigem Kohlendioxyd mit Aether (s. oben), so erstarrt es zu einer durchsichtigen eisähnlichen Masse, deren Schmelzpunkt bei -65^0 liegt.

Die Tension oder Spannkraft des festen oder flüssigen Kohlendioxydes, welche zugleich den zur Verdichtung nöthigen Druck bezeichnet, bei verschiedenen Temperaturen ist aus folgender Tabelle ersichtlich:

Temperatur	Spannkraft	Temperatur	Spannkraft
+30,9°	73,6 Atmos.	—21°	21,5 Atmos.
20°	56,0 „	—40°	11,0 „
10°	45,0 „	—59,4°	4,6 „
0°	38,5 „	—70,6°	2,3 „
		—78°	1,2 „

Bei der Schmelztemperatur des festen Kohlendioxydes (—65°) beträgt die Spannkraft gegen 3.5 Atmosphären; das entstehende flüssige Kohlendioxyd besitzt bei dieser Temperatur diese Tension. Wenn nun der äussere auf ihm lastende Druck kleiner ist, so kann es nicht als Flüssigkeit bestehen, sondern muss sogleich in Gasform übergehen. Es erklärt sich hieraus, dass das feste Kohlendioxyd an der Luft (unter gew. Druck) nicht schmelzen kann, sondern direct verdampft; ferner dass das flüssige Kohlendioxyd, unter gewöhnlichen Atmosphärendruck gebracht, nicht bestehen kann, sondern sogleich vergast oder fest wird.

Ein gleiches Verhalten wie Kohlendioxyd zeigen auch viele andere schmelzbare feste Körper. Wenn die Tension ihrer Dämpfe bei der Schmelztemperatur grösser ist als der äussere Atmosphärendruck, so sind sie an der Luft nicht schmelzbar, da die entstehende Flüssigkeit sogleich vergast; dieselben verdampfen (sublimiren) direct ohne zu schmelzen. Solche Körper sind z. B. Arsen, Arsentrioxyd As_2O_3, Kampher, Perchloraether C_2Cl_6 etc. Sie können nur unter erhöhtem Druck (im zugeschmolzenen Rohr) zum Schmelzen gebracht werden. Andererseits kann man alle festen Körper, die an der Luft (unter gew. Druck) schmelzbar sind, direct in Gasform überführen, wenn man den äusseren Druck vermindert. So schmilzt Jod bei 114°, sublimirt aber ohne zu schmelzen im Vacuum. Quecksilberchlorid $HgCl_2$ schmilzt bei 265°, nicht aber mehr, wenn der äussere Druck weniger als 420 Mm. beträgt. Wasser schmilzt bei 0° und hat bei dieser Temperatur die Tension von 4,6 Mm.; wenn der äussere Druck geringer ist (im Vacuum), so vermag es nicht mehr zu schmelzen, sondern verdampft direct. Man hat den Druck, unterhalb welchem feste Körper nicht mehr schmelzen können, den kritischen Druck der festen Körper genannt (Carnelley). Es ist verständlich, dass dieser sog. kritische Druck weiter nichts ist als die Tension der Substanz bei ihrer Schmelztemperatur.

Wasser löst bei 14° sein gleiches Volum Kohlendioxydgas; bei 0° löst es 1,79 Volume. Dieses Verhältniss bleibt bei jedem

Druck constant, d. h. bei jedem Druck wird dasselbe Volum des Gases absorbirt. Da nun die Gase sich proportional dem Druck comprimiren, so ist die Menge des absorbirten Gases auch proportional dem Druck. 1 Volum Wasser absorbirt daher (bei 14^0) bei 2 Atmosphären Druck 2 Volume, bei 3 Atmosphären 3 Volume etc. Kohlendioxydgas — gemessen bei gewöhnlichem Druck. Die unter höherem Druck absorbirte Gasmenge entweicht bei niedrigerem Druck unter Aufbrausen der Flüssigkeit; es beruht hierauf das Moussiren von Sodawasser und Champagner, die unter höherem Druck mit CO_2-Gas gesättigt sind. Jedes natürlich vorkommende Wasser, namentlich Quellwasser, enthält Kohlendioxyd gelöst, welches ihm den erfrischenden Geschmack ertheilt.

Als Product einer vollständigen Verbrennung, ist das Kohlendioxyd nicht brennbar und vermag auch nicht das Brennen der meisten Körper zu unterhalten, ein glimmender Spahn verlischt in ihm sogleich. In gleicher Weise ist es nicht athembar. Obgleich es nicht im eigentlichen Sinne giftig ist, so wirkt doch die Beimengung weniger Procente Kohlendioxyd zur Luft erstickend, da dadurch die Ausscheidung von Kohlendioxyd aus der Lunge verzögert wird.

Bei andauerndem Durchschlagen electrischer Funken zersetzt sich das Kohlendioxyd in Kohlenoxyd (CO) und Sauerstoff; auch beim Erhitzen auf 1300^0 erleidet es eine theilweise Zersetzung (Dissociation) in CO und Sauerstoff. Leitet man Kohlendioxyd über erhitztes Kalium oder Natrium, so wird es unter Abscheidung von Kohle zersetzt; das Kalium verbindet sich mit dem Sauerstoff zu Kaliumoxyd:

$$CO_2 + 2K_2 = C + 2K_2O,$$

welches mit überschüssigem CO_2 Kaliumcarbonat (CO_3K_2) bildet. Durch glühende Kohle wird das Kohlendioxyd zu Kohlenoxyd reducirt (s. Seite 252). In analoger Weise entsteht CO beim Leiten eines Gemenges von Kohlendioxyd und Wasserstoff (gleiche Volume) durch eine rothglühende Röhre:

$$CO_2 + H_2 = CO + H_2O.$$

Die Zusammensetzung des Kohlendioxyds lässt sich leicht dadurch feststellen, dass man eine gewogene Menge reinen Kohlenstoffs (Diamant oder Graphit) in einem Strome Sauerstoff verbrennt und das Gewicht des gebildeten Kohlendioxydes bestimmt. Aus der Formel CO_2 folgt, dass in einem Volum Kohlendioxydgas das gleiche Volum Sauerstoff enthalten ist. Man überzeugt sich davon leicht, wenn man in einem bestimmten Volum Sauerstoff

Kohle verbrennt; nach dem Abkühlen erhält man das gleiche Volum Kohlendioxyd:

$$\underset{1\ \text{Vol.}}{C + O_2} = \underset{1\ \text{Vol.}}{CO_2}$$

Der Versuch wird zweckmässig mittelst des Fig. 87 abgebildeten Apparates von Hofmann ausgeführt. Die kugelförmige Erweiterung des Eudiometerschenkels der U-Röhre ist mittelst eines Glasstöpsels verschliessbar, durch welchen zwei Kupferdrähte gehen. Der eine Draht trägt am untern Ende ein Verbrennungslöffelchen, auf welchem die zu verbrennende Kohle zu liegen kommt, während der andere Draht in einen feinen Platindraht endigt, der die Kohle berührt. Zur Ausführung des Versuches verdrängt man die Luft im Kugelschenkel durch einen starken Sauerstoffstrom, setzt den Stöpsel luftdicht ein, markirt das Quecksilberniveau und verbindet die Kupferdrähte mit den Polen des Inductionsstromes von 3—4 Bunsen'schen Elementen, wodurch die Verbrennung der Kohle eingeleitet wird. Da durch die entwickelte Wärme das Volum des eingeschlossenen Gases stark ausgedehnt wird, so ist es gerathen, um einem Hinausdrücken des Stöpsels vorzubeugen, zuvor durch Ausfliessenlassen von Quecksilber den Druck des Gases auf etwa $^2/_3$ zu vermindern. Eine zweckmässige Abänderung dieses Apparates besteht darin, dass der gew. cylindrische Eudiometerschenkel mit zwei seitlichen Ansatzröhrchen versehen ist, in welche Kohlenelectroden eingesetzt werden können.

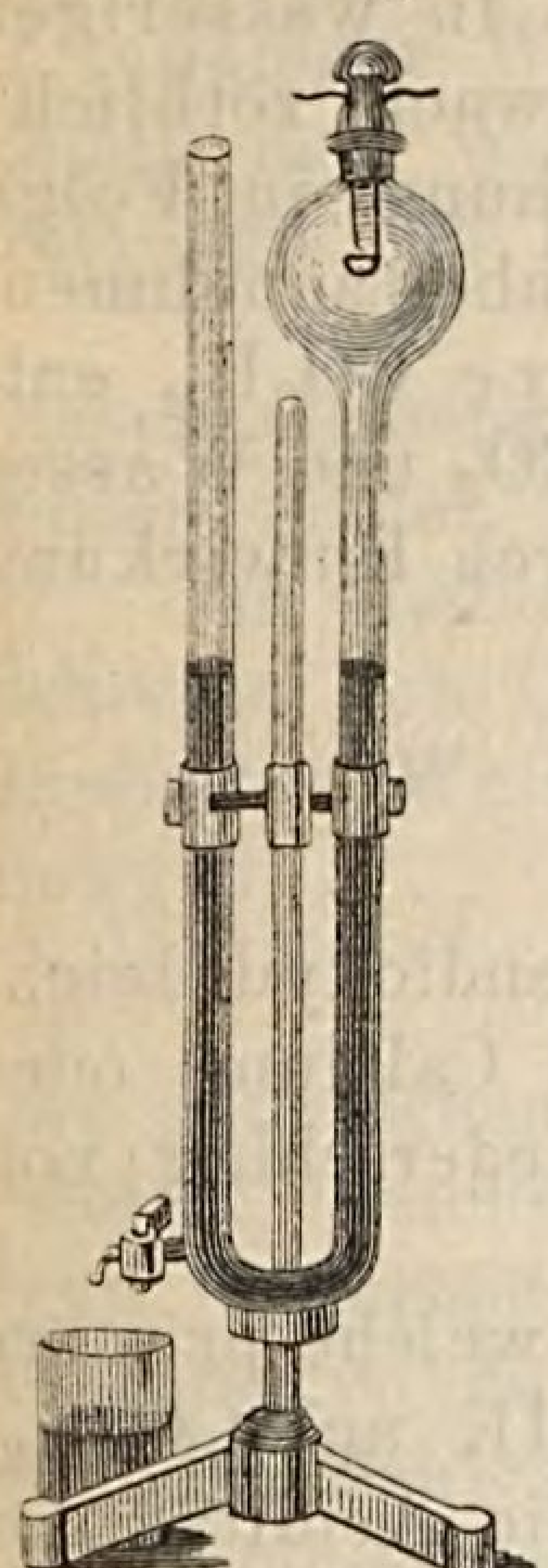


Fig. 87.

Derselbe Apparat kann ebenfalls zur Demonstration der Volumverhältnisse bei der Verbrennung des Schwefels und anderer Körper dienen.

Physiologische Bedeutung des Kohlendioxydes. Das Kohlendioxyd ist in der Luft enthalten und wird von den Pflanzen eingeathmet. Die in den grünen Theilen der Pflanzen enthaltenen Chlorophyllkörner zersetzen es im Sonnenlicht unter theilweiser Ausscheidung von Sauerstoff; aus dem Rückstand bildet sich, bei der Zusammenwirkung mit Wasser und Ammoniak, die unendliche Menge der in den Pflanzen enthaltenen Kohlenstoffverbindungen. Der Athmungs- und Lebensprocess der Thiere ist dagegen im Wesentlichen ein umgekehrter wie der der Pflanzen. Dieselben absorbiren durch die Lunge oder die Kiemen Sauerstoff der Luft, welcher unter dem Einfluss der Blutkörperchen oxydirend auf die im Blut enthaltenen Substanzen einwirkt und

auf solche Weise den Lebensprocess der Thiere bedingt. Als Endprodukte der Oxydation erscheinen Kohlendioxyd und Wasser, welche von den Thieren ausgeathmet werden. Die Aufnahme von Sauerstoff durch die Thiere und dessen Ausscheidung durch die Pflanzen, wie auch der umgekehrte Kreislauf des Kohlendioxydes, halten sich im Wesentlichen das Gleichgewicht, so dass die in der Luft enthaltenen Mengen von Sauerstoff und Kohlendioxyd keine wahrnehmbare Veränderung aufweisen.

In trockenem Zustande zeigt das Kohlendioxyd wie alle Anhydride, weder basische noch saure Reaction. In wässeriger Lösung aber färbt es blaues Lackmuspapier schwach röthlich; beim Trocknen des Papiers verschwindet die Röthung, in Folge der Verdunstung des Kohlendioxydes. Man kann daher annehmen, dass in der wässerigen Lösung freie Kohlensäure CO_3H_2 enthalten ist, welche indessen leicht in das Anhydrid CO_2 und Wasser zerfällt. Die Salze der Kohlensäure bilden sich durch Einwirkung von Kohlendioxyd auf Basen:

$$2KOH + CO_2 = \underset{\text{Kalium-carbonat.}}{CO_3K_2} + H_2O$$

Durch Kali- und Natronlauge wird daher das Kohlendioxyd leicht absorbirt. Leitet man es durch eine Lösung von Calcium- oder Baryumhydroxyd, so erhält man einen weissen Niederschlag von Baryum- oder Calciumcarbonat (CO_3Ca).

Die Kohlensäure ist eine zweibasische Säure, welche primäre (saure) und secundäre (neutrale) Salze bildet, CO_3HK und CO_3K_2, welche auch Carbonate genannt werden. Da die Acidität der Kohlensäure nur sehr schwach ist, so zeigen die mit starken Basen gebildeten secundären Salze eine basische Reaction. Die meisten Säuren scheiden die schwache Kohlensäure aus ihren Salzen, unter Zersetzung in Kohlendioxyd und Wasser, aus.

Kohlenoxyd CO bildet sich beim unvollständigen Verbrennen von Kohle bei ungenügendem Luftzutritt, und wenn Kohlendioxyd über rothglühende Kohlen geleitet wird:

$$\underset{\text{1 Volum}}{CO_2} + C = \underset{\text{2 Volume.}}{2CO};$$

Zur Demonstration dieser Volumverhältnisse dienen die S. 251 beschriebenen Apparate. Es findet sich daher das Kohlenoxyd in den sog. Generatorgasen, welche durch unvollständige Verbrennung gewonnen werden.

Aehnlich wie Kohle, wirkt auch Zinkstaub:

$$CO_2 + Zn = ZnO + CO.$$

Leitet man durch eine mit Zinkstaub gefüllte und zur schwachen Roth-

gluth erhitzte Glasröhre Kohlendioxydgas, so entweicht fast reines Kohlenoxyd. Bequemer gewinnt man es durch Erhitzen von gepulvertem Magnesit (Magnesiumcarbonat) mit Zinkstaub in einer gläsernen Retorte, wobei anfangs CO_2-haltiges, später aber ganz reines Kohlenoxydgas erhalten wird.

Ferner entsteht Kohlenoxyd beim Glühen von Kohle mit verschiedenen Metalloxyden, wie z. B. Zinkoxyd:

$$C + ZnO = CO + Zn.$$

In analoger Weise wird auch Wasser (Hydriumoxyd) zerlegt. Leitet man Wasserdampf über glühende Kohlen, so entsteht ein Gemenge von Kohlenoxyd und Wasserstoff:

$$C + H_2O = CO + H_2.$$

Dieses Gemenge wird als Wassergas bezeichnet und findet zuweilen in der Technik Anwendung.

Im Laboratorium stellt man das Kohlenoxyd dar durch Erhitzen von Oxalsäure mit Schwefelsäure; letztere entzieht der Oxalsäure Wasser und zerlegt sie in Kohlenoxyd und Kohlendioxyd:

$$\underset{\text{Oxalsäure.}}{C_2O_4H_2} = CO_2 + CO + H_2O$$

Das entweichende Gasgemenge wird durch wässerige Natronlauge geleitet, welche das Kohlendioxyd absorbirt, während das Kohlenoxyd unverändert entweicht. Noch bequemer gewinnt man das Kohlenoxyd durch Erhitzen von gelbem Blutlaugensalz (s. Eisen) mit conc. Schwefelsäure (9 Th.); das entweichende Gas wird durch Natronlauge geleitet um es von Spuren von CO_2 und SO_2 zu befreien.

Seine Gasdichte beträgt 0,969 (Luft = 1) oder 13,96 (H = 1), entsprechend der Molecularformel CO = 27,93. Es gehört zu den schwer verdichtbaren Gasen; seine kritische Temperatur beträgt —141^0, der kritische Druck 35 Atmosphären. Das flüssige Kohlenoxyd erstarrt unter 100 mm Druck bei —207^0 und zeigt bei 4 mm Druck die Temperatur von —220^0 (Olszewski).

In Wasser ist das Kohlenoxyd sehr wenig löslich, löst sich aber sehr leicht in einer ammoniakalischen oder salzsauren Lösung von Kupferchlorür (CuCl), mit welchem es eine krystallinische Verbindung bildet; beim Erhitzen der Lösung wird diese Verbindung zerlegt und das CO wieder ausgeschieden.

Das Kohlenoxyd ist leicht entzündlich und brennt an der Luft mit schwach leuchtender, schön blauer Flamme, wodurch es leicht von andern brennbaren Gasen unterschieden werden kann. Mit Luft oder Sauerstoff gemengt bildet es (ähnlich wie Wasserstoff) ein sehr explosives Gemenge:

$$2CO + O_2 = 2CO_2$$
2 Volume 1 Vol. 2 Volume.

In Folge seiner leichten Oxydirbarkeit vermag es viele Metalloxyde in der Glühhitze zu reduciren (v. S. 257):

$$CuO + CO = Cu + CO_2 \ldots + (31,3 \text{ Cal.})$$
(37,1 Cal.) (28,5 Cal.) (96,9 Cal.)

Einige Edelmetalle werden schon in der Kälte aus ihren Salzen durch Kohlenoxyd reducirt. So wird aus einer Lösung von Palladiumchlorür ($PdCl_2$) metallisches Palladium abgeschieden; ein mit Palladiumchlorür befeuchtetes Papier wird daher geschwärzt (empfindliches Reagenz auf CO).

Leicht oxydirbar, wird das Kohlenoxyd nur schwierig zu Kohlenstoff reducirt. Brennende Körper verlöschen in ihm. Nur durch Kalium wird es in der Hitze unter Abscheidung von Kohle zersetzt. Eingeathmet, wirkt das Kohlenoxyd selbst in geringer Menge sehr giftig, indem es den Sauerstoff des Blutes verdrängt. Der sich bei zu frühem Schliessen geheizter Oefen (in Folge unvollständiger Verbrennung) entwickelnde Kohlendunst enthält Kohlenoxydgas.

Als ungesättigte Verbindung vereinigt sich das Kohlenoxyd, ähnlich dem Aethylen (S. 162), direct mit 2 Atomen Chor zu **Kohlenoxychlorid** oder **Phosgengas** $COCl_2$:

$$CO + Cl_2 = COCl_2$$
1 Volum 1 Vol. 1 Volum.

Man gewinnt es durch Zusammenleiten gleicher Volume CO und Cl_2 im directen Sonnenlicht oder, zweckmässiger, durch Einleiten von CO in $SbCl_5$. Es bildet ein farbloses, erstickend riechendes Gas, vom specif. Gewicht 49,3 ($H = 1$), entsprechend der Molecularformel $COCl_2 = 98,6$. Durch Wasser wird es in Chlorwasserstoff und Kohlendioxyd zerlegt:

$$COCl_2 + H_2O = CO_2 + 2HCl.$$

Verbindungen des Kohlenstoffs mit Schwefel.

Kohlendisulfid CS_2 oder **Schwefelkohlenstoff** entsteht, analog dem Kohlendioxyd, durch directe Vereinigung von Kohlenstoff und Schwefel, wenn man Schwefeldämpfe über glühende Kohlen

leitet; die entweichenden Dämpfe werden in einer abgekühlten Vorlage condensirt. Der Schwefelkohlenstoff bildet eine farblose, bewegliche, erst bei —116° erstarrende Flüssigkeit, von charakteristischem Geruch, welche stark das Licht bricht; ihr specif. Gewicht beträgt 1,29 bei 0°. Er ist sehr flüchtig, siedet bei 47°, entzündet sich leicht und verbrennt mit bläulicher Flamme zu Kohlendioxyd und Schwefeldioxyd. Das Gemenge der Dämpfe mit Sauerstoff explodirt angezündet sehr heftig:

$$\underset{1\,\text{Vol.}}{CS_2} + \underset{1\,\text{Vol.}}{3O_2} = \underset{1\,\text{Vol.}}{CO_2} + \underset{2\,\text{Vol.}}{2SO_2}$$

In Stickstoffoxydulgas verbrennen die Dämpfe mit hellleuchtender weisser Flamme. Bläst man auf Schwefelkohlenstoff, welcher sich in einer Porzellanschale (die die Wärme schlecht leitet) befindet, einen starken Luftstrom, so wird durch die Verdunstung so viel Wärme absorbirt, dass die zurückbleibende Flüssigkeit zu einer weissen, schneeartigen Masse erstarrt, die Wasser enthält. In Wasser ist der Schwefelkohlenstoff unlöslich, mit Alkohol und Aether mischt er sich in jedem Verhältniss. Er löst Jod mit violettrother Farbe und dient als vorzügliches Lösungsmittel für Schwefel, Phosphor, Kautschuk und fette Oele. Leitet man CS_2-Dämpfe über erhitzten Zinkstaub, so verbindet sich aller Schwefel mit dem Zink zu Schwefelzink, während der Kohlenstoff als russartige Kohle abgeschieden wird:

$$\underset{(-\,12,6\ \text{Cal.})}{CS_2} + 2Zn = \underset{(2\times 41,5\ \text{Cal.})}{2ZnS} + C \ldots + (95,6\ \text{Cal.})$$

In gleicher Weise reagiren auch die meisten anderen Metalle.

Das Kohlendisulfid kann als das Anhydrid der der Kohlensäure entsprechenden **Sulfokohlensäure** CS_3H_2 betrachtet werden. Die Salze dieser Säure entstehen beim Auflösen von CS_2 in der Lösung von Schwefelalkalien (vgl. Sulfosalze S. 241):

$$CS_2 + K_2S = CS_3K_2.$$

Fügt man zu der Lösung dieser Salze Chlorwasserstoffsäure, so scheidet sich die Sulfokohlensäure als ein rothbraunes Oel aus, welches sich leicht zersetzt.

Die dem Kohlenoxyd CO entsprechende Schwefelverbindung CS ist nicht näher bekannt*); es existirt aber eine Schwefel und Sauerstoff enthaltende Verbindung, das

Kohlenoxysulfid COS. Es entsteht (in geringer Menge) beim

*) Beim Stehen im Sonnenlicht soll CS_2 sich in S und CS zersetzen — ein kastanienbraunes Pulver, vom specif. Gew. 1,66.

Durchleiten eines Gemenges von Schwefeldämpfen und Kohlenoxydgas durch eine rothglühende Röhre und beim Erwärmen von Schwefelkohlenstoff mit Schwefelsäureanhydrid:

$$CS_2 + 3SO_3 = COS + 4SO_2.$$

Am leichtesten gewinnt man es aus Rhodankalium (Schwefelcyankalium CN.SK — siehe organische Chemie) durch Erhitzen mit etwas verdünnter Schwefelsäure. Es ist ein farbloses Gas, dessen Geruch an Kohlensäure und Schwefelwasserstoff erinnert, und das sich in einigen Schwefelquellen findet. Es ist leicht entzündlich und verbrennt mit bläulicher Flamme:

$$\underset{\text{2 Volume}}{2COS} + \underset{\text{3 Volume}}{3O_2} = \underset{\text{2 Volume}}{2CO_2} + \underset{\text{2 Volume.}}{2SO_2}$$

In der Rothgluth wird es in CO und Schwefel zerlegt. Es löst sich im gleichen Volum Wasser und zersetzt sich allmählich, schneller durch Alkalien, in Kohlendioxyd und Schwefelwasserstoff:

$$COS + H_2O = CO_2 + SH_2.$$

Cyanverbindungen. Unter den unzähligen Kohlenstoffverbindungen, die in der organischen Chemie abgehandelt werden, seien hier nur die Cyanverbindungen erwähnt, da dieselben auch für die anorganische Chemie von Wichtigkeit sind.

Erhitzt man stickstoffhaltige Kohlenstoffverbindungen mit Kaliumhydroxyd, so erhält man Cyankalium CNK, welches mit Eisen das sogenannte gelbe Blutlaugensalz $Fe(CN)_6K_4$ bildet. Aus diesen beiden Körpern können alle andern Cyanverbindungen dargestellt werden. Sie alle enthalten die Gruppe CN, welche Cyan genannt wird. In dieser Gruppe ist ein 3-werthiges Stickstoffatom mit einem 4-werthigen Kohlenstoffatom verbunden, dessen vierte Affinität nicht gesättigt ist: $\overset{III}{N} \equiv \overset{IV}{C}-$; sie verhält sich daher, ähnlich den Gruppen OH, NH_2, CH_3, als einwerthiges Radical. Ihrem chemischen Verhalten nach ist die Cyangruppe den Halogenen, Chlor und Brom sehr ähnlich; mit den Metallen bildet sie Cyanmetalle (CNK, CNAg), welche den Haloïdsalzen sehr ähnlich sind. Erwärmt man Cyanmetalle mit Schwefelsäure, so bildet sich Cyanwasserstoff:

$$2CNK + SO_4H_2 = SO_4K_2 + 2CNH.$$

Der **Cyanwasserstoff** CNH ist eine farblose bewegliche Flüssigkeit, von eigenthümlichem Geruch, welche bei 27^0 siedet. Gleich den Halogenwasserstoffen ist der CNH eine Säure, welche mit Metallen und Basen Salze bildet, und heisst daher auch Cyan-

wasserstoffsäure oder Blausäure. Die Blausäure und ihre löslichen Salze sind äusserst starke Gifte. Wird die Cyangruppe aus ihren Salzen ausgeschieden, so verdoppelt sie sich und bildet Dicyan oder freies Cyan C_2N_2 (NC—CN), da sie gleich den andern einwerthigen Gruppen (wie CH_3, vgl. Seite 182) nicht in freiem Zustande existiren kann.

Die Bildungswärmen der im Obigen angeführten einfachsten Kohlenstoffverbindungen (aus amorpher Kohle) entsprechen den Symbolen

$$(C,O) = 28{,}5 \qquad (CO,O) = 68{,}37 \qquad (C,O_2) = 96{,}9$$
$$(C,O,S) = 1{,}4 \qquad (C,S_2) = -12{,}6 \qquad (C,N,H) = -28{,}3$$
$$(CO,Cl_2) = 4{,}3 \qquad (CO_2,Aq) = 5{,}8.$$

Wenn ein Element sich mit einem andern nach multiplen Verhältnissen vereinigt, so findet bei der Bindung der ersten Atome gewöhnlich eine etwas grössere Wärmeentwickelung statt, als bei der der folgenden Atome. Dagegen ergeben die obigen Zahlen, dass die Bindung des zweiten Atomes Sauerstoff an Kohlenstoff (CO,O) 68,3 Calorien entwickelt, die des ersten Atomes (C,O) aber nur 28,5 Cal. Es lässt sich das nur daraus erklären, dass zur Verdampfung und Desaggregation der festen Kohlenmolecüle Wärme nöthig ist. Nehmen wir an, dass die directe Bindung des ersten Sauerstoffatoms mit einem freien Kohlenstoffatom ebenfalls 68,3 C. entwickelt, so würde daraus folgen, dass durch die Dissociation von 12 Gew. Theilen Kohle in gasförmige freie Atome 39,8 (= 68,3 – 28,5) Calorien gebunden werden. Hieraus würde auch die Wärmeabsorption bei der Bildung von CS_2, CNH, C_2H_2 Erklärung finden, während sonst bei jeder directen chemischen Bindung stets Wärme entwickelt wird.

Vergleicht man die Elemente der Kohlenstoffgruppe untereinander, so ergiebt sich, dass die Wärmeentwickelung bei der Bildung der Siliciumverbindungen am grössten ist:

$$(C,Cl_4) = 28{,}3 \qquad (Si,Cl_4) = 157{,}6 \qquad (Sn,Cl_4) = 129{,}2$$
$$(C,O_2) = 96{,}9 \qquad (Si,O_2) = 219{,}0 \qquad (Sn,O_2,H_2O) = 133{,}5.$$

Es erklärt sich aus diesen Zahlen, dass wohl Zinndioxyd, nicht aber Siliciumdioxyd durch Kohle reducirt werden kann.

2. Sauerstoffverbindungen des Siliciums.

Das **Siliciumdioxyd** SiO_2 oder **Kieselsäureanhydrid** (Kieselerde) ist in der Natur sehr verbreitet, als Bergkrystall, Quarz, Kiesel, Quarzsand, Sandstein. Künstlich erhält man es durch Verbrennen von amorphem Silicium in Sauerstoff oder leichter in Kohlenoxydgas, oder durch Glühen der Kieselsäuren, als ein weisses, amorphes Pulver, vom specif. Gewicht 2,2. Krystallisirt kommt das Siliciumdioxyd nur in der Natur vor (als Bergkry-

stall), in Formen des hexagonalen Systems, mit dem specif. Gewicht 2,6; die Krystalle sind farblos oder durch Beimengungen gefärbt. Im Knallgasgebläse schmilzt es zu einem durchsichtigen Glase.

In Wasser und in allen Säuren ist das Siliciumdioxyd unlöslich; nur durch Flusssäure wird es unter Bildung von Siliciumflorid ($SiFl_4$) und Wasser zersetzt (Seite 173). Beim starken Glühen mit Natrium oder Kalium wird es theilweise zu Silicium reducirt. Mit Kali- oder Natronlauge gekocht, löst sich das künstlich dargestellte Siliciumdioxyd auf; auch einige natürlich vorkommende amorphe Varietäten sind löslich, nicht aber krystallisirtes Siliciumdioxyd. Beim Schmelzen mit den Hydroxyden oder kohlensauren Salzen der Alkalimetalle, geben alle Arten der Kieselerde eine glasartige Masse (Wasserglas), welche in Wasser löslich ist und kieselsaure Salze (SiO_4K_4 oder SiO_3K_2) enthält. Fügt man zu der wässerigen Lösung des Kalium- oder Natriumsalzes Salzsäure hinzu, so scheidet sich eine sehr voluminöse Gallerte ab, welche wahrscheinlich die normale Kieselsäure SiO_4H_4 darstellt:

$$SiO_4Na_4 + 4HCl = 4NaCl + SiO_4H_4.$$

Mit Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet, bildet die Gallerte ein feines amorphes Pulver, das die Zusammensetzung SiO_3H_2 besitzt. Die frisch gefällte Kieselsäure ist etwas in Wasser, leichter in verdünnter Salzsäure löslich. Fügt man daher zu überschüssiger verdünnter Salzsäure eine Lösung von kieselsaurem Natrium, so bleibt die ausgeschiedene Kieselsäure gelöst. Aus dieser, Salzsäure und Chlornatrium enthaltenden Lösung kann vermittelst Dialyse ganz reine wässerige Kieselsäurelösung erhalten werden, und zwar in folgender Weise. Man giesst die salzsaure Lösung in ein weites cylinderförmiges Gefäss, dessen untere Oeffnung mit Thierblase oder Pergamentpapier überzogen ist, und senkt das Gefäss (den Dialysator) in ein mit reinem Wasser gefülltes weiteres Gefäss (Fig. 88). Es findet dann der Osmose genannte Process statt. Die Kochsalz- und Säuretheilchen dringen durch das Pergamentpapier in das äussere Wasser, während umgekehrt Wassertheilchen aus dem äusseren Gefäss in den Dialysator übergehen; für die Kieselsäure ist das Pergamentpapier undurchdringlich. Diese wechselseitige Diffusion der verschiedenen Theilchen findet so lange statt, bis die äussere und innere Flüssigkeit denselben Gehalt an diffundirbaren Substanzen aufweist. Bringt man dann den Dialysator wieder in reines Wasser, so beginnt die Dialyse aufs Neue. Nach

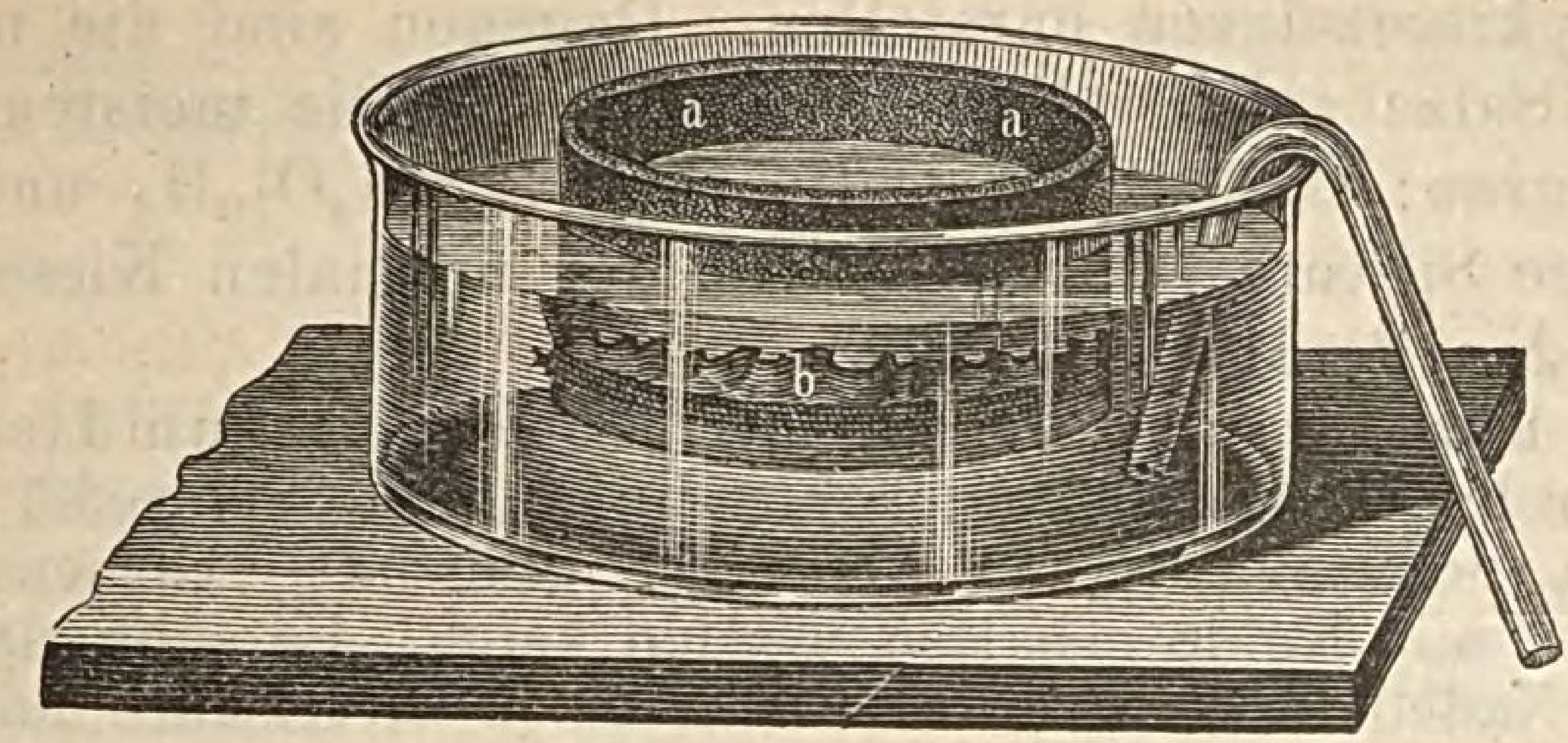


Fig. 88.

mehrmaligem Erneuern des äussern Wassers erhält man endlich im Dialysator eine ganz reine, von Chlornatrium und Salzsäure freie Kieselsäurelösung. Durch Eindampfen kann die Lösung concentrirt werden; sie gesteht aber hierbei leicht zu einer Gallerte. Dasselbe findet auch bei verdünnten Lösungen momentan statt, wenn man denselben eine Spur Natriumcarbonat hinzufügt oder Kohlendioxydgas einleitet.

Gleich dem Chlornatrium diffundiren durch Pergamentpapier (oder vegetabilische Häute) alle krystallisirbaren löslichen Substanzen. Man hat dieselben Krystalloide genannt, zum Unterschiede von den Colloiden, welche nicht diffundirbar sind. Zu den letzteren gehören Leim (colla — daher der Name Colloid), Gummi, Gelatine, Eiweiss, Stärke, wie überhaupt die meisten Substanzen, welche vorzugsweise in den thierischen und Pflanzen-Organismen vorkommen. Gleich der Kieselsäure existiren diese Colloide im flüssigen löslichen und im festen gallertartigen Zustande. Durch die Dialyse können auch viele andere Körper (wie Eisenoxyd, Thonerde, siehe diese), welche unter gewöhnlichen Bedingungen nicht löslich sind, in wässerige Lösung übergeführt werden.

Wie schon dargelegt worden, vermögen die mehrbasischen Säuren, wie Schwefelsäure, Phosphorsäure, Arsensäure, durch Vereinigung mehrerer Molecüle, unter Austritt von Wasser, Anhydro- oder Polysäuren zu bilden. Eine noch grössere Neigung zu derartigen Condensationen zeigt die Kieselsäure. Dieselbe bildet eine grosse Menge von Polykieselsäuren, wie $Si_2O_3(OH)_2$, $Si_3O_4(OH)_4$, $Si_3O_5(OH)_2$ etc., welche sich von der normalen und der gewöhnlichen Kieselsäure ableiten, nach der allgemeinen Formel:

$$m\mathrm{Si(OH)_4} - n\mathrm{H_2O}.$$

In freiem Zustande sind diese Polysäuren nicht bekannt oder vielmehr nicht isolirt worden; es scheint aber, dass viele in der Natur vorkommende amorphe Kieselerden, wie Achat, Chalcedon, Opal, Kieselsinter, welche beim Glühen 5—15% Wasser abgeben,

solche Polykieselsäuren darstellen. Dagegen sind die natürlichen Silicate Salze solcher Polykieselsäuren. Die meisten deriviren von den Säuren: $Si_2O_5H_2$, $Si_3O_8H_4$, $Si_3O_7H_2$, $Si_4O_{10}H_4$ und anderen. Nur wenige Silicate leiten sich von der normalen Kieselsäure ab, wie z. B. der Peridot SiO_4Mg_2.

Dem Kohlendisulfid CS_2 entspricht das Siliciumdisulfid SiS_2, welches durch Erhitzen von amorphem Silicium mit Schwefel, oder durch Leiten von Schwefeldämpfen über ein glühendes Gemenge von Siliciumdioxyd mit Kohle erhalten werden kann. Es sublimirt in seideglänzenden Nadeln und wird durch Wasser in Kieselsäure und Schwefelwasserstoff zersetzt.

Zu der Gruppe des Kohlenstoffs und Siliciums gehört auch das **Zinn** (vergl. S. 175), welches ganz ähnliche Sauerstoffverbindungen bildet. Indessen äussert sich in ihnen schon deutlich der metallische Charakter des Zinns, der basische der Oxyde. Die Zinnhydroxyde $Sn(OH)_4$ und $SnO(OH)_2$ sind nur schwache Säuren, welche nur mit den Alkalien wenig beständige, basisch reagirende Metallsalze bilden. Zugleich können sie als Basen auch mit Säuren Salze geben. Noch deutlicher zeigt sich der basische Charakter in der niederen Oxydationsstufe — dem Zinnoxydul SnO und dem Hydrat $Sn(OH)_2$. Wir werden daher das Zinn bei den Metallen abhandeln.

Titan. Zirkonium. Thorium.

Ti = 48. Zr = 90. Th = 232.

Wie das Vanadin, Niob und Tantal an die Elemente der Phosphorgruppe sich anschliessen (Seite 245), so stehen in ähnlicher Beziehung zur Siliciumgruppe die drei Elemente: Titan, Zirkonium und Thorium (vgl. das periodische System der Elemente, Seite 269):

P = 30,9	V = 51	Si = 28	Ti = 48
As = 74,9	Nb = 94	—	Zr = 90
Sb = 119,6	Ta = 182	Sn = 117,5	Th = 232.

Sie sind ihrem ganzen Verhalten nach dem Zinn sehr ähnlich, besitzen aber in ihren Verbindungen einen mehr basischen Charakter als das Zinn. Sie sind 4-werthig und bilden Verbindungen der Form MeX_4, wo X 1-werthige Elemente oder Gruppen bezeichnet; Verbindungen der Form MeX_2, welche den Zinnoxydulverbindungen entsprechen würden, sind nicht bekannt. Die Hydrate $Me(OH)_4$ und $MeO(OH)_2$ haben einen stärker basischen Charakter als die Zinnsäure, und bilden auch mit Säuren ziemlich beständige Salze; ihre Basicität wächst successive mit den Atomgewichten, in der Reihenfolge: Ti, Zr, Th. Dem entsprechend nimmt die Acidität der Hydrate, d. h. ihre Fähigkeit Wasserstoff gegen

Metalle auszutauschen, allmählich ab; das Thoriumhydroxyd $Th(OH)_4$ vermag mit Metallen nicht mehr Salze zu bilden.

Titan.

Ti = 48.

Das Titan kommt in der Natur ziemlich selten vor, als Titandioxyd TiO_2 (Rutil, Anatas, Brookit) und in titansauren Salzen (Perowskit TiO_3Ca, Titaneisen TiO_3Fe). Das freie Titan, durch Erhitzen von Fluortitankalium ($TiFl_6K_2$) mit Kalium erhalten, bildet ein graues, metallisches Pulver. Es verbrennt beim Erhitzen an der Luft und zersetzt Wasser beim Kochen. In verdünnter Salzsäure und Schwefelsäure löst es sich unter Ausscheidung von Wasserstoff.

Titanchlorid $TiCl_4$ entsteht, ähnlich wie das Siliciumchlorid, beim Ueberleiten von Chlor über ein glühendes Gemenge von Titanoxyd und Kohle. Es ist eine farblose Flüssigkeit, vom specif. Gewicht 1,76, welche stark an der Luft raucht und bei 136⁰ siedet; die Dampfdichte beträgt 95 (H = 1), entsprechend der Molecularformel $TiCl_4$ = 189,4. Gegen Wasser verhält es sich wie das Zinntetrachlorid. Auch eine Verbindung Ti_2Cl_6 ist bekannt, welche dem C_2Cl_6 analog ist.

Titanfluorid $TiFl_4$, in freiem Zustande nicht bekannt, bildet schön krystallisirte Doppelsalze, z. B. $TiFl_4.2KFl$, die den Siliciumfluorwasserstoff-Salzen ($SiFl_6K_2$) entsprechen.

Titansäure TiO_4H_4 scheidet sich als ein weisses, amorphes Pulver aus, wenn man zu der salzsauren Lösung der titansauren Salze Ammoniak hinzufügt. Ueber Schwefelsäure getrocknet, verliert sie 1 Molecül Wasser und geht in das Hydroxyd $TiO(OH)_2$ über. Aehnlich der Kieselsäure und Zinnsäure, bildet die Titansäure Polysäuren. In den Alkalien und in starken Säuren lösen sich die Hydroxyde zu Salzen.

Beim Glühen geben die Hydroxyde weisses amorphes Titandioxyd TiO_2, welches auch krystallisirt als Rutil, Brookit und Anatas erhalten werden kann. Im Wasserstoffstrom geglüht, verwandelt es sich in das Oxyd Ti_2O_3. Das Titandioxyd ist in den Säuren fast unlöslich; nur von Fluorwasserstoffsäure wird es zu Titanfluorid gelöst. Beim Schmelzen mit den Alkalien bildet es Titanate.

Gegen starke Säuren verhalten sich die Hydroxyde TiO_4H_4, TiO_3H_2 etc. wie schwache Basen und bilden mit ihnen Salze (z. B. $TiO.SO_4$ — Titansulfat), welche durch Wasser zersetzt werden. Auch die titansauren Salze der Alkalien (TiO_3K_2 — Kaliumtitanat) sind wenig beständig. Andere Titanate finden sich in der Natur, wie z. B. TiO_3Ca, TiO_3Mg und das sogenannte Titaneisen TiO_3Fe.

Mit Stickstoff vermag das Titan verschiedene Verbindungen zu geben. Erhitzt man Titandioxyd in Ammoniakgas, so erhält man ein dunkelviolettes Pulver von der Zusammensetzung TiN_2. Die Verbindung Ti_5CN_4, das sogenannte Stickstoffcyantitan, findet sich zuweilen in kupferrothen, metallglänzenden Würfeln in der Hohofenschlacke, wenn titanhaltige Eisenerze verschmolzen werden.

Zirkonium.

$Zr = 90$.

Das Zirkonium findet sich in der Natur nur sehr selten, meistens in Silicaten und namentlich als Zirkon (Hyacinth) SiO_4Zr. Das freie Zirkonium wird ähnlich wie das Titan abgeschieden und kann als amorphes schwarzes Pulver oder in krystallinischen, metallglänzenden Blättchen erhalten werden, vom specif. Gewicht 4,15. Das Zirkonchlorid $ZrCl_4$ und Zirkonfluorid $ZrFl_4$ sind den entsprechenden Titanverbindungen sehr ähnlich.

Zirkonsäure $Zr(OH)_4$, oder Zirkonhydroxyd, wird durch Ammoniak aus den sauren Lösungen als weisser voluminöser Niederschlag gefällt, welcher beim Glühen Zirkondioxyd ZrO_2 giebt. In Kali- und Natronlauge ist die Zirkonsäure unlöslich; nur beim Schmelzen mit den Alkalien und deren Carbonaten giebt sie zirkonsaure Salze ZrO_3Na_2 und ZrO_4Na_4, welche schon durch Wasser zersetzt werden.

Beim Erwärmen mit Schwefelsäure löst sich das Oxyd und das Hydroxyd zu Zirkonsulfat $(SO_4)_2Zr$, welches aus Wasser krystallisirt werden kann.

Thorium.

$Th = 232$.

Das Thorium kommt nur sehr selten, meistens in Silicaten (Thorit) vor. Das freie Thorium, aus dem Kaliumdoppelchlorid $ThCl_4.2KCl$ durch Natrium abgeschieden, bildet ein weissgraues mikrokrystallinisches Pulver, vom specif. Gewicht 11,0, welches an der Luft zu Thordioxyd verbrennt.

Das Thorhydroxyd $Th(OH)_4$ und das Thordioxyd ThO_2 bilden mit den Alkalien keine Salze. In Schwefelsäure lösen sie sich zu Thorsulfat $(SO_4)_2Th$, welches aus Wasser mit 9 Molecülen H_2O krystallisirt.

Bor.

$B = 10,9$.

Das Bor wird gewöhnlich zu den Metalloiden gerechnet und steht unter ihnen isolirt da; es bildet einen Uebergang von den Metalloiden zu den Metallen — wie das seiner Stellung im periodischen System entspricht. Einerseits, namentlich im freien Zustande, gleicht es dem Kohlenstoff und Silicium, anderseits nähert es sich den Metallen, speciell dem Beryllium, Aluminium und Scandium (vgl. das periodische System der Elemente). Mit Wasserstoff bildet es, wie in neuester Zeit gefunden worden ist,

eine gasförmige Verbindung, die jedoch wenig beständig ist und, gleich dem Antimonwasserstoff, leicht in ihre Componenten zerfällt. Seine Sauerstoffverbindung B_2O_3 ist wesentlich säurebildender Natur, nähert sich aber solchen Metalloxyden (wie Aluminiumoxyd Al_2O_3), welche zugleich als Basen und Säuren functioniren können. Das Bor ist dreiwerthig und bildet ausschliesslich Verbindungen der Form BX_3.

Das Bor findet sich in der Natur als Borsäure und in Form borsaurer Salze, wie Borax (Natriumsalz), Boracit (Magnesiumsalz). In freiem Zustande kann es amorph und krystallisirt erhalten werden. Die amorphe Modification entsteht beim Glühen von Bortrioxyd mit Natrium bei Luftabschluss; es bilden sich dabei freies Bor und Natriumborat. Beim Behandeln der Schmelze mit Wasser wird letzteres gelöst und es hinterbleibt das Bor als ein grünlich braunes Pulver, welches an der Luft erhitzt mit starkem Glanz zu Bortrioxyd verbrennt. Durch Salpetersäure und Schwefelsäure wird es zu Borsäure oxydirt; ebenso beim Erhitzen mit Phosphorsäure, wobei etwas Phosphor frei wird. Beim Kochen mit wässerigen Alkalien löst es sich, ähnlich dem Beryllium, Silicium und Aluminium auf, unter Bildung borsaurer Salze:

$$2B + 2KOH + 2H_2O = 2BO.OK + 3H_2.$$

Die krystallinische Modification des Bors wird durch Glühen von Bortrioxyd mit Aluminium erhalten. Das durch Aluminium ausgeschiedene Bor löst sich im überschüssigen Aluminium und krystallisirt daraus beim Erkalten; löst man das Aluminium in Salzsäure auf, so hinterbleibt das Bor in glänzenden, durchsichtigen quadratischen Krystallen, vom specifischen Gewicht 2,63, die mehr oder weniger gefärbt sind. Diese Krystalle bestehen jedoch nicht aus reinem Bor, sondern enthalten etwas Aluminium und Kohlenstoff. Ihrem Glanze, Lichtbrechungsvermögen und ihrer Härte nach gleichen sie ganz dem Diamant. Das krystallinische Bor ist viel beständiger als das amorphe; es oxydirt sich nicht beim Glühen und wird durch Säuren nur wenig angegriffen. Mit Kalium- und Natriumhydroxyd geschmolzen, geben beide Modificationen des Bors borsaure Salze.

Borwasserstoff BH_3. Aehnlich den anderen Metalloiden, vermag das Bor, wie das erst in letzter Zeit gefunden worden ist, mit Wasserstoff eine gasförmige Verbindung zu bilden. Dieselbe entsteht durch Einwirkung von Salzsäure auf Bormagnesium, erhalten durch Erhitzen von Bor, Borsäureanhydrid oder Borchlorid

mit Magnesiumstaub. Es entweicht ein farbloses Gas, von sehr unangenehmem Geruch, das, neben viel Wasserstoff etwas Borwasserstoff enthält und mit heller grüner Flamme, unter Abscheidung von Borsäureanhydrid, brennt. Leitet man das Gas durch eine rothglühende Röhre, oder hält man in die Flamme eine kalte Porzellanplatte, so scheidet sich Bor als brauner Anflug ab. In Silbernitratlösung erzeugt es einen schwarzen Niederschlag, der Silber und Bor enthält.

Borchlorid BCl_3 entsteht beim Erhitzen von Bor in Chlorgas und beim Ueberleiten von Chlor über ein glühendes Gemenge von Bortrioxyd und Kohle (vgl. $SiCl_4$ und Al_2Cl_6):

$$B_2O_3 + 3C + 3Cl_2 = 2BCl_3 + 3CO.$$

Es bildet eine farblose Flüssigkeit, vom specif. Gewicht 1,35, welche bei 18° siedet. Die Dampfdichte beträgt 58 (H = 1), entsprechend der Molecularformel BCl_3 = 117. Die Flüssigkeit raucht stark an der Luft und zersetzt sich mit Wasser in Borsäure und Chlorwasserstoff:

$$BCl_3 + 3H_2O = B(OH)_3 + 3HCl.$$

Das Bortrichlorid entsteht ebenfalls durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Bortrioxyd:

$$B_2O_3 + 3PCl_5 = 2BCl_3 + 3POCl_3.$$

Borfluorid BFl_3 ist dem Siliciumfluorid sehr ähnlich und wird nach analogen Methoden erhalten: durch Einwirkung von Fluorwasserstoff auf Bortrioxyd, oder durch Erwärmen eines Gemenges von Bortrioxyd und Fluorcalcium mit Schwefelsäure:

$$B_2O_3 + 3CaFl_2 + 3SO_4H_2 = 3SO_4Ca + 3H_2O + 2BFl_3.$$

Das Borfluorid ist ein farbloses, an der Luft stark rauchendes Gas, vom specifischen Gewicht 34 (H = 1), welches durch starken Druck zu einer Flüssigkeit verdichtet werden kann. Es löst sich äusserst leicht in Wasser (700 Volume in 1 Vol.); beim Stehen der verdünnten Lösung scheidet sich Borsäure aus und es bildet sich **Borfluorwasserstoffsäure** BFl_4H (= $BFl_3.FlH$), welche im Wasser gelöst bleibt:

$$4BFl_3 + 3H_2O = 3BFl_4H + BO_3H_3.$$

Die Reaction ist ganz analog der Bildung von Kieselfluorwasserstoff aus Siliciumfluorid (S. 173). Der Borfluorwasserstoff ist eine einbasische Säure, welche nur in Lösung und in ihren Salzen bekannt ist.

Borsäure $BO_3H_3 = B(OH)_3$ kommt in der Natur im freien Zustande und in Salzen vor. In einigen vulcanischen Gegenden, namentlich in den Maremmen von Toscana, entweichen aus der

Erde Wasserdämpfe (Fumarolen und Suffionen), welche geringe Mengen Borsäure enthalten. Diese Dämpfe condensiren sich in kleinen natürlichen Wasseransammlungen (Lagoni) oder werden in gemauerte, mit Wasser gefüllte Bassins geleitet. Beim Verdunsten und Concentriren der wässerigen Lösung scheidet sich Borsäure aus; dieselbe kommt auch natürlich als *Sassolin* vor. Zur Darstellung reiner Borsäure fällt man eine heisse Lösung von Borax mit Salzsäure. Aus heisser Lösung scheidet sich die Borsäure in farblosen, glänzenden Schuppen aus; sie löst sich in 25 Theilen Wasser von 14^0, oder in 3 Theilen von 100^0. Die Lösung zeigt gegen Lackmus eine schwach saure Reaction; Curcumapapier wird nach dem Austrocknen rothbraun gefärbt. Kocht man die Lösung, so verflüchtigt sich mit den Wasserdämpfen Borsäure. Eine alkoholische Lösung der Borsäure brennt mit grüner Flamme. Durch diese Reactionen kann die Borsäure leicht nachgewiesen werden.

Auf 100^0 erhitzt, verliert die Borsäure 1 Molecül Wasser und geht in die Anhydro- oder Metasäure BO_2H über, welche bei 140^0 in die Tetraborsäure $B_4O_7H_2$ verwandelt wird. Beim Glühen entsteht **Borsäureanhydrid** oder **Bortrioxyd** B_2O_3, eine schmelzbare glasartige Masse, vom specifischen Gewicht 1,8, die nur bei sehr hoher Glühhitze etwas flüchtig ist. In Wasser löst sich das Anhydrid zu Borsäure.

Die Borsäure ist eine sehr schwache Säure, welche durch die meisten anderen Säuren aus der Lösung ihrer Salze ausgeschieden wird. Beim Schmelzen aber verdrängt sie, in Folge der Schwerflüchtigkeit ihres Anhydrides, die meisten Säuren aus deren Salzen. Salze der normalen Borsäure $B(OH)_3$ sind nicht bekannt, wohl aber deren Ester wie $B(O.CH_3)_3$. Die Salze der Metaborsäure, wie BO.OK, können krystallisirt erhalten werden, sind aber sehr unbeständig. Schon durch Kohlensäure werden sie unter Bildung von Salzen der Tetraborsäure zerlegt:

$$4BO_2Na + CO_2 = B_4O_7Na_2 + CO_3Na_2.$$

Letztere, von welcher sich die gewöhnlichen borsauren Salze ableiten (s. Borax), kann als eine Anhydrosäure aufgefasst werden, entstanden durch Zusammentreten von 4 Molecülen der trihydrischen Borsäure (vergl. S. 259):

$$4B(OH)_3 - 5H_2O = B_4O_7H_2.$$

Erhitzt man amorphes Bor in einem Strom von Stickstoff oder Ammoniak, oder glüht man ein Gemenge von Bortrioxyd und Kohle in Stickstoff oder Luft, so bildet sich **Borstickstoff** BN. Es

ist das ein weisses amorphes Pulver, welches in der Flamme erhitzt, mit äusserst intensivem, grünlich weissem Licht leuchtet. Leitet man über dasselbe bei 20^0 Wasserdampf, so bilden sich Borsäure und Ammoniak:

$$BN + 3H_2O = B(OH)_3 + NH_3$$

Das periodische System der Elemente.

Im Vorhergehenden haben wir vier Gruppen von Elementen und ihre Verbindungen mit Wasserstoff, den Halogenen und Sauerstoff betrachtet. Die bemerkenswerthen Beziehungen der Elemente einer jeden Gruppe, wie auch der verschiedenen Gruppen zu einander, auf welche schon wiederholt hingewiesen wurde, treten noch deutlicher hervor, wenn man dieselben in dem Zusammenhange betrachtet, in welchem sie sich in dem periodischen System der Elemente darstellen. Die Stellung, welche die Elemente in diesem System einnehmen, bestimmt bis zu einem hohen Grade den physikalischen und chemischen Charakter derselben.

Das periodische System beruht auf einer Gruppirung der Elemente nach der Grösse ihrer Atomgewichte. Schon seit lange ist man auf die merkwürdigen Beziehungen aufmerksam geworden, welche zwischen den Atomgewichten der analogen Elemente stattfinden, aber erst in letzter Zeit ist durch Mendelejeff und Lothar Meyer das ihnen zu Grunde liegende Gesetz der Periodicität erschlossen worden, nach welchem die *Eigenschaften der Elemente* und ihrer Verbindungen sich als *periodische Functionen der Atomgewichte* darstellen.

Ordnet man die Elemente nach steigendem Atomgewicht, so findet man, dass nach gewissen Intervallen ähnliche Elemente wiederkehren. Es reihen sich so die Elemente in mehrere Perioden ein, die aus folgenden horizontalen Reihen bestehen (der Kürze wegen sind die Atomgewichte bei den chemischen Symbolen weggelassen):

					1)	Li	Be	B	C	N	O	Fl					
					2)	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl					
3)	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	—	As	Se	Br
4)	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	—	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	Jn	Sn	Sb	Te	J
5)	Cs	Ba	(La	Ce	Di)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
6)	—	—	Yb	—	Ta	W	—	Os	Jr	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	—	—
7)	—	—	—	Th	—	Ur	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Die beiden ersten Reihen, Lithium Li bis Fluor Fl und Natrium Na bis Chlor Cl, stellen zwei, aus je 7 Gliedern bestehende Perioden dar, in denen die entsprechenden (untereinander

stehenden) Glieder eine grosse, aber nicht volle Analogie aufweisen. Natrium gleicht dem Lithium, Magnesium dem Beryllium, Chlor dem Fluor etc. Alsdann folgen 2 Perioden, die aus je 17 Elementen bestehen: Kalium K bis Brom Br, und Rubidium Rb bis Jod J. Die Reihen 5 und 6 sind unvollständig und bilden vielleicht zusammen eine Periode. In der Reihe 7 stehen bis jetzt nur zwei Elemente: Thorium = 232 und Uran = 240. Auf diese Weise ergeben sich 3 grosse Perioden, deren entsprechende Glieder eine nahezu volle Analogie aufweisen; die Elemente K Rb Cs, Ca Sr Ba, Ga Jn Tl, As Sb Bi etc. sind einander so ähnlich, dass sie an die homologen Reihen der Kohlenstoffverbindungen erinnern (vgl. S. 162) und daher als homologe Elemente bezeichnet werden können. Nur in der dritten grossen Periode (Reihe 5 und 6) zeigen die mittleren Glieder einige Abweichungen.

Vergleicht man nun die 3 grossen Perioden mit den 2 kleinen Perioden, so findet man dass die ersten Glieder einander ähnlich sind: K Rb Cs gleichen dem Na und Li, Ca Sr Ba dem Mg und Be. Alsdann nimmt die Aehnlichkeit allmählich ab, verschwindet scheinbar in den mittleren Gliedern und erscheint erst wieder gegen das Ende der Perioden: J und Br gleichen dem Chlor und Fluor, Te und Se dem S und O, Bi Sb As dem P und N etc. Der Charakter oder die Function der 3 grossen Perioden ist daher etwas verschieden von der der 2 kleinen Perioden. Aber in allen 5 Perioden zeigt sich eine allmähliche, gesetzmässige Aenderung in den Eigenschaften der nebeneinanderstehenden heterologen Elemente. Besonders deutlich ergiebt sich dies bei den messbaren physikalischen Eigenschaften, welche alle in der Mitte der Perioden (sowohl der grossen als der kleinen) ein Maximum oder Minimum aufweisen, — wie das z. B. an den specif. Gewichten der Elemente m festen Zustande ersichtlich ist (vergleiche ferner die Atomvolumina, S. 278):

	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
spec. Gew.	0,67	1,7	2,5	2,5	2,0	1,9	1,3

K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	—	As	Se	Br
0,86	1,6	3,8	—	5,5	6,8	7,2	7,9	8,5	8,8	8,8	7,1	5,9	—	5,6	4,6	2,9.

Besonders anschaulich zeigen sich diese Beziehungen in einer graphischen Darstellungsweise, wenn man die Atomgewichte als Abscissen, die Zahlenwerthe der Eigenschaften als Ordination aufträgt; alsdann stellen die einzelnen Perioden Curvensegmente dar, die zu einer Curve mit abwechselnden Maximas und Minimas verschmelzen.

Die gleiche Gesetzmässigkeit zeigt sich bei den 2 kleinen Perioden auch in den chemischen Eigenschaften, namentlich in der Werthigkeit der Elemente in ihren Verbindungen mit Wasserstoff oder den Kohlenstoffgruppen CH_3, C_2H_5 etc. (vgl. S. 271): die Wasserstoffwerthigkeit steigt und fällt periodisch mit der Condensation der Substanz (entsprechend den specif. Gewichten):

I	II	III	IV	III	II	I
NaR	MgR_2	AlR_3	SiH_4	PH_3	SH_2	ClH.

Dagegen nimmt der Maximalwerth der Elemente in den salzbildenden Oxyden succesive zu (vgl. S. 184):

I	II	III	IV	V	VI	VII
Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	P_2O_5	SO_3	Cl_2O_7.

Etwas abweichend äussert sich die chemische Valenz in den 3 grossen Perioden. Es zeigt sich in ihnen eine doppelte Periodicität, so z. B. bei den salzbildenden Oxyden:

I	II	III	IV	V	VI	VII					
K_2O	CaO	Sc_2O_3	TiO_2	V_2O_5	CrO_3	Mn_2O_7					
					VI	IV	II				
					FeO_3	CoO_2	NiO				
					I	II	III	IV	V	VI	VII
					Cu_2O	ZnO	Ga_2O_3	—	As_2O_5	SeO_3	Br_2O_7.

In Folge dieser doppelten Periodicität sind die ersten 7 und die letzten 7 Glieder der 3 grossen Perioden ihrer Valenz (und mithin auch ihren Verbindungen) nach den 7 Gliedern der 2 kleinen Perioden analog. Um diese doppelte Periodicität und Analogie zu veranschaulichen, theilt man die 7 ersten und 7 letzten Glieder der grossen Perioden in 2 Reihen ab und stellt sie unter die entsprechenden 7 Glieder der kleinen Perioden. Hierbei kommen die mittleren 3 Glieder der grossen Perioden (die auf der Tabelle S. 266 sich zwischen den punctirten Linien befinden), da sie keine Analogen haben, gesondert zu stehen. Auf diese Weise entsteht folgende Tabelle, in welcher die 7 (oder 10) verticalen Colonnen die analogen Elemente umfassen:

Li	Be	B	C	N	O	Fl	
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe Co Ni
Cu	Zn	Ga	—	As	Se	Br	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	—	Ru Rh Pd
Ag	Cd	Jn	Sn	Sb	Te	J	
Cs	Ba	La	(CeDi)	—	—	—	
—	—	Yb	—	Ta	W	—	Os Jr Pt
Au	Hg	Tl	Pb	Bi	—	—	

Ganz dieselbe Gruppirung der Elemente, zugleich mit ihren abgerundeten Atomgewichten, ist in nebenstehender Tabelle dar-

Periodisches System der Elemente.

		I Gruppe	II Gruppe	III Gruppe	IV Gruppe	V Gruppe	VI Gruppe	VII Gruppe	VIII Gruppe		
H-Verbindungen		—	—	—	MH_4	MH_3	MH_2	MH			(M_2K)
Höchste salz. Oxyde		M_2O	MO	M_2O_3	MO_2	M_2O_5	MO_3	M_2O_7	MO_3	MO_2	MO
Perioden	Reihen	H 1									
1ste	1ste	Li 7	Be 9	B 11	C 12	N 14	O 16	Fl 19			
2te	2te	Na 23	Mg 24	Al 27	Si 28	P 31	S 32	Cl 35,4			
3te	3te	K 39	Ca 40	Sc 44	Ti 48	V 51	Cr 52	Mn 55	Fe 56	Co 58	Ni 58
	4te	Cu 63	Zn 65	Ga 70	—73	As 75	Se 79	Br 79,7			
4te	5te	Rb 85	Sr 87	Y 89	Zr 90	Nb 94	Mo 96	—100	Ru 104	Rh 104	Pd 106
	6te	Ag 108	Cd 112	Jn 113	Sn 117	Sb 120	T 126	J 126,5			
5te	7te	Cs 133	Ba 137	La 138	(Ce 140	Di 142)	—	(Sa 150)?	—	—	—
	8te	—	—	—	(Er 166)?	—	—	—			
	9te	—	—	Yb 173	—	Ta 182	W 184	—	Os(195)	Jr 193	Pt 195
	10te	Au 197	Hg 200	Tl 204	Pb 206	Bi 210	—	—			
		—	—	—	Th 232	—	Ur 240	—			

gestellt worden. Bei dieser Anordnung muss jedoch in Betracht gezogen werden, dass die Hauptanalogie (Homologie) der drei grossen Perioden in den drei ununterbrochenen horizontalen Reihen (S. 266) Darstellung findet und dass die Zerlegung der letzteren in je 2 Reihen nur der secundären, doppelten Analogie mit den kleinen Perioden entspricht. Ferner ist zu bemerken, dass in der zweiten kleinen Periode die drei letzten Glieder P, S und Cl eine volle Homologie mit den entsprechenden Gliedern der grossen Perioden zeigen, — wie das in der Tabelle veranschaulicht worden ist.

Bei der anfänglichen Aufstellung der periodischen Gruppirung der Elemente mussten einige, damals noch nicht sicher festgestellte Atomgewichte mehr oder weniger abgeändert werden. So wurde das Atomgewicht des Indiums = 113,4 (früher 75,6), das des Urans = 240 (früher 120) gesetzt. Alle solche Abänderungen haben sich jetzt durch neuere Untersuchungen als begründet erwiesen. Ferner musste das Atomgewicht des Tellurs (früher zu 128 bestimmt) kleiner sein als das des Jods (126,5); auch dies wird durch die neuesten Bestimmungen bestätigt, welche das Atomgewicht 125 ergeben (v. S. 115) haben. Es unterliegt daher keinem Zweifel, dass auch das Atomgewicht des Osmiums (gefunden 195) sich etwas kleiner erweisen wird, — um so mehr als auch für das Iridium gegenwärtig ein kleineres Atomgewicht (192,7) gefunden worden ist, als früher angenommen wurde (197). Das periodische System bietet daher eine Controlle für die Atomgewichtszahlen, während früher dieselben regellos und zufällige zu sein schienen.

Ferner lässt sich auf Grund des periodischen Systems die Existenz neuer, noch unbekannter Elemente vorhersehen, welche den noch nicht besetzten freien Stellen oder Lücken der Tabelle entsprechen. In der That sind jetzt schon zwei solche frühere Lücken durch die Entdeckung des Galliums (Ga = 69,8) und des Scandiums (Sc = 44) ausgefüllt worden; ihre Eigenschaften haben sich mit den aus dem periodischen System erschlossenen als völlig übereinstimmend erwiesen. Gegenwärtig fehlen von den Elementen der 4 ersten Perioden nur noch zwei (vergl. S. 266); das erste Homologe des Mangans (mit dem Atomgewicht von etwa 100) und das niedrigste Homologe des Zinns (Atomgewicht gegen 73). Die Reihen 5 und 6 (Seite 266) sind noch sehr unvollständig, und werden in ihnen wahrscheinlich die noch wenig ererforschten Elemente Terbium, Samarium und Erbium Stellung finden; vielleicht aber bilden beide Reihen zusammen eine einzige Periode von etwas abweichendem Charakter.

Das Gesetz der Periodicität regelt bis zu einem hohen Grade den ganzen Charakter eines gegebenen Elementes; fast alle physikalischen und chemischen Eigenschaften desselben werden durch seine Stellung im System bestimmt. Wir werden auf diese Beziehungen bei den einzelnen Gruppen der Metalle näher eingehen

und beschränken uns hier auf die Hervorhebung einiger allgemeinen Beziehungen, ferner des Zusammenhanges der Atomgewichte mit der chemischen Valenz der Elemente und den thermochemischen Erscheinungen.

Besonders deutlich stellt sich im periodischen System das Verhältniss der Metalloide zu den Metallen dar. Die ersten Glieder aller Perioden (auf der linken Seite) bestehen aus den electropositiven, die stärksten Basen bildenden Metallen — den Alkalimetallen Cs Rb K Na Li und den Erdalkalimetallen Ba Sr Ca Mg und Be. Der basische Charakter schwächt sich in den folgenden heterologen Gliedern successive ab und geht allmählich in den electronegativen, säurebildenden Charakter der Metalloide über; die letzten Glieder bestehen aus den energischsten Metalloiden Fl Cl Br J. Hierbei zeigt es sich, dass in den aufeinanderfolgenden Perioden, mit höhern Atomgewichten, der basisch metallische Charakter den metalloiden immer mehr überragt. Die erste Periode enthält 5 Metalloide (B C N O Fl), die zweite nur 4 (Si P S Cl), die vierte und fünfte Periode nur je 3 (oder 2) Metalloide (As Se Br und Sb Te J), die zudem immer weniger negativ werden. Mit der metalloiden Natur ist die Fähigkeit zur Bildung flüchtiger Wasserstoffverbindungen verbunden. Aehnliche flüchtige Verbindungen geben die Metalloide auch mit den einwerthigen Kohlenwasserstoffgruppen (wie CH_3, C_2H_5, C_3H_7 etc.), die in vielen Beziehungen dem Wasserstoff gleichen. Solche metallorganische Verbindungen, in denen die Elemente dieselbe Valenz wie in den H-Verbindungen äussern, bilden auch die den Metalloiden sich anschliessenden Metalle:

$$\overset{II}{Mg}(CH_3)_2 \quad \overset{III}{Al}(CH_3)_3 \quad \overset{IV}{Si}(CH_3)_4 \quad \overset{III}{P}(CH_3)_3 \quad \overset{II}{S}(CH_3)_2 \quad \overset{I}{Cl}CH_3.$$

Ihre Beständigkeit nimmt aber mit der zunehmenden basischen Natur der Metalle allmählich ab; daher erstreckt sich die Fähigkeit, solche Verbindungen zu geben in den 3 grossen Perioden nur bis zum Zn, Cd und Hg.

In Folge des entgegengesetzten (metalloïden und metallischen) Charakters der beiden Enden der Perioden, ergeben sich in der die doppelte Periodicität der grossen Perioden darstellenden Tabelle (S. 268 und 269) bei den 7 verticalen Gruppen je 2 Untergruppen: links mit den mehr positiven basischen, rechts mit den mehr negativen, metalloiden Elementen. So steht in der Gruppe VI, ausser dem O und S (zu den kleinen Perioden gehörend), die mehr basische Untergruppe Cr Mo W und die metalloide Se und Te; in der Gruppe II stehen die stark basischen Metalle Ca Sr Ba

und die weniger basischen Schwermetalle Zn Cd Hg. Die Elemente der Gruppe VIII bilden den allmählichen Uebergang von den letztern zu den erstern.

Die aus dem periodischen Gesetz sich nothwendig ergebende Grundableitung ist die, dass die verschiedenen elementaren Atome Aggregate oder Condensationen ein und derselben Ursubstanz sein müssen — ein der erkannten Einheit aller Kräfte nothwendig correlatives Postulat. Nur dann ist es begreiflich, dass die Eigenschaften der Elemente Functionen des Atomgewichtes darstellen (v. S. 187).

Man nahm früher an (Hypothese von Prout), dass diese Ursubstanz der Wasserstoff sei, da es schien, dass alle Atomzahlen ganze Zahlen darstellen (Multipla des = 1 gesetzten Wasserstoffatoms sind). Genauere, namentlich von Stas mit ausserordentlicher Schärfe ausgeführte Bestimmungen haben jedoch ergeben, dass dies nicht allgemein der Fall ist. Dennoch ist es bemerkenswerth, dass von den 18—20 Elementen, deren Atomgewichte mit grösster Genauigkeit festgestellt worden sind, etwa 10 (Li, K, Na, C, O, S, N etc. — vgl. S. 9) in ihren Atomzahlen sich ganzen Zahlen so sehr nähern, dass ein völliges Zusammenfallen nicht ausgeschlossen ist. Es ist also immerhin möglich, dass diese Elemente Multipla des Wasserstoffatoms darstellen. Erst wenn die Atomzahlen der meisten Elemente mit gleicher Genauigkeit festgestellt sein werden, wird es möglich sein, das ihnen zu Grunde liegende Gesetz zu erschliessen.

Periodicität der chemischen Valenz. Die Gruppe I der Tabelle umfasst die einwerthigen Metalle, die Gruppe II die zweiwerthigen. In der Gruppe III findet sich das dreiwerthige Metalloid Bor und die dreiwerthigen Metalle Al, Sc, Y und Ga, Jn, Tl. In der vierwerthigen Gruppe des Kohlenstoffs erreicht die Valenz ihr Maximum; von da nimmt die Werthigkeit mit Erhöhung des Atomgewichtes stufenweise ab: die Gruppe des Stickstoffs ist dreiwerthig, die Gruppe des Sauerstoffs zweiwerthig, die Gruppe der Halogene einwerthig. Diese Werthigkeit leitet sich aus den Verbindungen mit Wasserstoff und Kohlenwasserstoffgruppen (v. Seite 271), oder, wo solche nicht existiren, wie für das Bor und viele Metalle, aus den Halogenverbindungen ab:

			IV	III	II	I
			CH_4	NH_3	OH_2	FlH
I	II	III	IV	III	II	I
LiCl	$BeCl_2$	BCl_3	CCl_4	NCl_3	OCl_2	Fl_2
NaCl	$MgCl_2$	$AlCl_3$	$SiCl_4$	PCl_3	SCl_2	Cl_2.

Die Elemente der 4 ersten Gruppen vermögen mit den Halogenen keine höheren Verbindungen zu geben. Dagegen sind die höheren Analogen des Stickstoffs, wie auch andere Metalloide, befähigt sich auch mit einer grössern Anzahl von Halogenatomen zu verbinden (vgl. S. 183). Die höhere Werthigkeit dieser Elemente äussert sich noch deutlicher in den mehr beständigen Sauerstoffverbindungen. Stellen wir die höchsten Oxyde der 7 Gruppen, welche Salze zu bilden vermögen (die salzbildenden Oxyde), zusammen, so erhalten wir folgende Reihe:

I	II	III	IV	V	VI	VII
Li_2O	BeO	B_2O_3	CO_2	N_2O_5	SO_3	J_2O_7.

Die Elemente der vier ersten Gruppen zeigen mithin in ihren Sauerstoffverbindungen dieselbe Werthigkeit, wie in den Verbindungen mit Wasserstoff (oder mit Kohlenwasserstoffradicalen) und den Halogenen; in den drei letzten Gruppen dagegen zeigt sich ein stetiges Anwachsen der Werthigkeit zum Sauerstoff.

Ausser diesen höchsten Oxyden, welche sich durch ihre grössere Beständigkeit auszeichnen, bilden die Elemente der drei letzten Gruppen noch niedrigere Oxyde, indem sie auf solche Weise zur Wasserstoffwerthigkeit zurückkehren:

III	IV	V
P_2O_3	SO_2	J_2O_5
	II	III
	SCl_2	Cl_2O_3
		I
		Cl_2O
PH_3	SH_2	ClH.

Ganz analog den Oxyden sind die Hydroxylverbindungen (oder Hydrate) der Elemente der 7 Gruppen constituirt. Wir haben unter ihnen folgende Grenzreihe, als Ausdruck der Maximalvalenz (vgl. S. 184):

I	II	III	IV	V	VI	VII
Na(OH)	$Mg(OH)_2$	$Al(OH)_3$	$Si(OH)_4$	$P(OH)_5$	$S(OH)_6$	$Cl(OH)_7$.

Die Hydroxylverbindungen der Elemente der 4 ersten Gruppen existiren im freien Zustande, mit Ausnahme derjenigen des Kohlenstoffs $C(OH)_4$, von welcher sich nur einige Derivate ableiten. Der stark basische Charakter der Hydrate der Gruppe I (NaOH) schwächt sich stufenweise in den folgenden Gruppen ab,

bis zu dem schwach sauren Hydrate $Si(OH)_4$. Die Hydrate der drei letzten Gruppen sind saurer Natur und meist unbeständig oder nicht bekannt. Indem sie 1, resp. 2 und 3 Molecüle Wasser ausscheiden, gehen sie in die gewöhnlichen höchsten Säuren über:

$\overset{V}{PO}(OH)_3$	$\overset{IV}{SO_2}(OH)_2$	$\overset{VII}{ClO_3}(OH)$
Phosphorsäure	Schwefelsäure	Ueberchlorsäure.

Aehnlich verhalten sich die nicht gesättigten Hydroxyde:

$\overset{III}{P}(OH)_3$	$\overset{IV}{S}(OH)_4$	$\overset{V}{Cl}(OH)_5$
	$\overset{II}{S}(OH)_2$	$\overset{III}{Cl}(OH)_3$
	—	$\overset{I}{Cl}(OH)$.

Von dem Hydrate $S(OH)_4$ leitet sich die schweflige Säure $SO(OH)_2$ (vgl. S. 197) ab; von dem Hydrate $Cl(OH)_5$ die Chlorsäure $ClO_2.OH$, von dem Hydrate $Cl(OH)_3$ die chlorige Säure $ClO.OH$. Die Hydrate $P(OH)_3$, $S(OH)_2$ und $ClOH$ sind sehr unbeständig, und scheinen die beiden erstern sich leicht in $HPO(OH)_2$ und $HSO.OH$ (v. S. 233 und 201) umzulagern.

In gleicher Weise ist schon früher (bei der Ueberjodsäure, der Schwefelsäure und der Salpetersäure) gezeigt worden, dass die sogenannten Krystallwasserhydrate (die man als Molecularverbindungen auffasst) durch die Annahme solcher Hydroxylverbindungen erklärt werden können. Aehnlich lässt das sich auch für viele Salze mit Krystallwasser durchführen.

Aus alle diesem ergiebt sich, wie dies in der Folge noch weiter ausgeführt werden wird, dass die Valenzverhältnisse der Elemente in dem periodischen System zum vollen Ausdruck kommen und durch dasselbe geregelt werden, und müssen wir daraus schliessen, dass in der That die Werthigkeit nicht nur eine den Elementen an und für sich zukommende Eigenschaft ist, sondern auch durch die Natur der sich bindenden Elemente beeinflusst wird: die Wasserstoffwerthigkeit ist eine constante, dagegen ist die Werthigkeit zum Sauerstoff und zu den Halogenen eine nach bestimmten Regeln wechselnde. Es ist daher die Valenz eine relative Function der Elemente (v. S. 184).

Periodicität der thermochemischen Erscheinungen.

Wie im Frühern dargelegt, nimmt die Bildungswärme der Wasserstoffverbindungen der Elemente der Chlor- und Schwefelgruppe mit steigendem Atomgewicht der letzteren successive ab (vergl. S. 59 und

117), während bei ihren Verbindungen mit Sauerstoff im Allgemeinen eine Zunahme der Bildungswärme stattfindet (vergl. S. 196 und 216). Aehnliche Verhältnisse zeigen sich auch bei den Sauerstoff-, Schwefel- und Halogenverbindungen der Metalle, wie dies im Späteren, bei den einzelnen Gruppen der Metalle, näher ausgeführt werden wird. Es sei daher hier nur auf die Beziehungen in den heterologen Reihen hingewiesen.

Bei der Bildung der Wasserstoffverbindungen der Elemente der zwei ersten Perioden werden, nach den jetzigen Feststellungen, folgende Wärmemengen frei:

(C,H_4)	(N,H_3)	(O,H_2)	(Fl,H)
21,7	11,9	57,2	—
(Si,H_4)	(P,H_3)	(S,H_2)	(Cl,H)
33,2	11,6	4,5	22,0

Gesetzmässiger ist die Wärmetönung bei den Halogenverbindungen:

(Li,Cl)	(Be,Cl_2)	(B,Cl_3)	(C,Cl_4)	(N,Cl_3)	(O,Cl_2)	(Fl,Cl)
93,8	—	104	28,3	—38,1	—18	—
(Na,Cl)	(Mg,Cl_2)	(Al,Cl_3)	(Si,Cl_4)	(P,Cl_3)	(S,Cl_2)	(Cl,Cl)
97,7	151,0	160,9	157,6	75,3	—	—

Bei den Bromiden ist die Wärmetönung durchgehend geringer, bei den Jodiden am geringsten. Es scheint mithin in der Mitte der Perioden ein Maximum vorzuliegen. Berechnet man aber die Wärmetönung, welche einem Aeq. der Elemente (verbunden mit 1 Aeq. Chlor) entspricht, so erhält man successive abnehmende Zahlen, entsprechend der Abnahme des basisch-metallischen Charakters der Elemente

(Na,Cl)	$\left(\frac{Mg,Cl_2}{2}\right)$	$\left(\frac{Al,Cl_3}{3}\right)$	$\left(\frac{Si,Cl_4}{4}\right)$	$\left(\frac{P,Cl_3}{3}\right)$	$\left(\frac{S,Cl_2}{2}\right)$	(Cl,Cl)
97,7	75,5	53,6	39,4	25,1	—	—

Ganz ähnliche Verhältnisse ergeben sich bei den Oxyden:

(Na_2,O)	(Mg,O)	(Al_2,O_3)	(Si,O_2)	(P_2,O_5)	(S,O_3)	(Cl_2,O_7)
(100,2)	145,8	388,8	219	363	104	—

Auf 1 Aequivalent berechnet beträgt die Wärmetönung

50,1	72,9	64,6	54,7	36,3	17,3	—

Dass die Wärmeentbindung beim Natriumoxyd kleiner ist, als beim Magnesiumoxyd, beruht vielleicht auf der Löslichkeit des ersteren, da die Löslichkeit ebenfalls als eine thermische Function aufzufassen ist. Eine ähnliche Gradation der Wärmetönungen zeigt sich auch bei den heterologen Elementen in Verbindungen von gleichem Typus:

(Mn,Cl_2)	(Fe,Cl_2)	(Co,Cl_2)	(Ni,Cl_2)	(Cu,Cl_2)	(Zn,Cl_2)
111,9	82,0	76,4	74,5	51,6	97,2.
(Mn,O)	(Fe,O)	(Co,O)	(Ni,O)	(Cu,O)	(Zn,O)
94,7	68,2	63,4	60,8	37,1	85,4.

Bemerkenswerth sind noch folgende Reihen:

(Ag,Cl)	(Cd,Cl_2)	(Jn,Cl_3)	(Sn,Cl_4)	(Sb,Cl_3)	(Te,Cl_2)
29,3	93,2	—	127,2	87	—
Ag_2,O	(Cd,O)	(Jn_2,O_3)	(Sn,O_2)	(Sb_2,O_3)	(Te,O)
5,9	65,6	—	133,5	—	—

Die Metalle.

Obgleich es keine scharfe Grenze zwischen Metallen und Metalloiden giebt, so bilden diese beiden Körperklassen in ihrem Gesammtverhalten doch einen deutlichen Gegensatz, wie das in dem periodischen System der Elemente zum Ausdruck kommt. In physikalischer Beziehung wird der Charakter der Metalle durch das äussere Aussehen und durch die Leitungsfähigkeit für Wärme und Electricität bestimmt. In chemischer Beziehung äussert er sich hauptsächlich in der Basicität der Sauerstoffverbindungen; jedoch sehen wir, dass mit Zunahme der Zahl der Sauerstoffatome der basische Charakter der Oxyde sich stufenweise abschwächt und in einen säurebildenden übergeht.

Physikalische Eigenschaften der Metalle.

Mit Ausnahme des Quecksilbers, sind alle Metalle bei gewöhnlicher Temperatur feste, wenig flüchtige Körper. Sie sind undurchsichtig, und nur einige, wie das Gold, lassen, in dünne Blättchen ausgeschlagen, das Licht etwas durchscheinen. In zusammenhängender Masse zeigen sie Metallglanz und besitzen meistens eine weissgraue Farbe; nur Gold und Kupfer sind lebhaft gefärbt. In Pulverform sind fast alle Metalle schwarz.

Die meisten Metalle krystallisiren in Formen des regulären Systems; nur einige, die schon einen metalloiden Charakter aufweisen, sind nicht regulär. So krystallisiren Antimon und Wismuth in hexagonalen, das Zinn in quadratischen Formen.

Das specifische Gewicht der Metalle ist sehr verschieden und variirt von 0,59 bis 22,4, wie aus folgender Zusammenstellung ersichtlich:

Lithium	0,59	Rubidium	1,52
Kalium	0,86	Calcium	1,58
Natrium	0,97	Magnesium	1,75

Aluminium	2,56	Wismuth	9,8
Baryum	3,75	Silber	10,5
Arsen	5,67	Blei	11,4
Antimon	6,7	Palladium	11,5
Zink	7,1	Thallium	11,8
Zinn	7,3	Quecksilber	13,59
Eisen	7,8	Gold	19,3
Kobalt	8,5	Platin	21,5
Cadmium	8,6	Iridium	22,4
Kupfer	8,8	Osmium	22,4.

Im Allgemeinen nehmen die specif. Gewichte der Metalle wie auch der Metalloïde mit den Atomgewichten zu; specieller stehen sie in einer periodischen Abhängigkeit von letzteren. Die ersten Glieder aller Perioden haben niedrige specif. Gewichte; letztere wachsen allmählich bis zur Mitte der Perioden, wo sie ein Maximum erreichen, und nehmen dann wieder ab (s. S. 267). Noch deutlicher äussern sich diese Beziehungen, wenn man nicht die specif. Gewichte, sondern die specif. Volumina oder Atomvolumina vergleicht, d. h. die Quotienten aus den Atomgewichten (A) und den specif. Gewichten (d):

$$\frac{A}{d} = \text{specif. Volum.}$$

Diese Quotienten drücken die relativen Volume der Atome (im festen oder flüssigen Zustande) aus. So ist das Atomvolum des Lithiums $\frac{7}{0{,}59} = 11{,}9$, das des Kaliums $\frac{39}{0{,}86} = 44{,}4$, d. h. das Kalium-Atom erfüllt einen 3,8 mal grösseren Raum als das Lithiumatom. Die periodischen Veränderungen der Atomvolumina sind denen der specif. Gewichte entgegengesetzt, da erstere durch Division der Atomgewichte durch die specif. Gewichte erhalten werden. Daher nehmen die Atomvolumina, angefangen von den ersten Gliedern der Perioden (Li Na K Rb), allmählich ab, erreichen in der Mitte der Perioden ein Minimum und wachsen dann wieder bis zu den letzten Gliedern (Cl, Br, J). Dagegen zeigt sich bei den homologen Elementen (der verticalen Reihen) mit Erhöhung der Atomgewichte fast stets eine Zunahme der Atomvolumina.

Da in den 3 grossen Perioden die Veränderungen der Atomvolumina (wie auch aller anderen physikalischen Eigenschaften) eine einfache Periodicität (keine doppelte, wie die Va-

lenzen) zeigen, so sind sie in der folgenden Tabelle durch die fortlaufenden Reihen ausgedrückt (v. S. 266):

Atomvolumina der Elemente.

				Li	Be	B		C*)	N		O**)	Fl				
				11,9	5,7	4,1		3,6	—		17	—				
				Na	Mg	Al		Si	P		S	Cl**)				
				23,7	13,8	10,7		11,2	13,5		15,7	25,6				
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	—	As	Se	Br
45,4	25,4	12	—	9,3	7,7	6,9	7,2	7,0	6,7	7,2	9,1	11,6	—	13,2	17,2	26,9
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	—	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	Jn	Sn	Sb	Te	J
56,1	34,9	—	21,7	15,0	11,1	—	8,4	8,6	9,2	10,2	12,9	15,3	16,1	18,2	20,3	25,6
Cs	Ba	La	Ce	Di	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	36,5	22	21	21												
		Yb	—	Ta	W	—	Os	Jr	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	—	—
		—		16,9	9,6		8,3	8,7	9,1	10,2	14,7	17,1	18,1	21,1		
		Th		—	Ur											
		21			13											

Es ist sehr bemerkenswerth, dass die Elemente, welche zu Anfang und zu Ende der Perioden stehen (einerseits die Alkalimetalle Li Na K Rb und die Erdalkalimetalle Be Mg Ca Sr Ba — anderseits die Halogene und die Elemente der Sauerstoffgruppe) die grösste chemische Energie besitzen und unterliegt es kaum einem Zweifel, dass zwischen chemischer Energie und Atomvolum ein enger Zusammenhang besteht. Man kann vielleicht annehmen, dass die sp. leichten Elemente, mit grossen Atomvolumen, grössere chemische Schwingungen ausführen und daher leichter und energischer zusammen wirken. Hiermit würde es sich vereinigen, dass bei energischen Reactionen grössere Wärmemengen entwickelt werden. Ferner lässt sich hieraus herleiten, dass zwischen den Elementen mit grösseren aber entgegengesetzten Schwingungen (den Alkalimetallen und den Halogenen) die Aeusserungen der chemischen Valenz am einfachsten sind — dass sie gegeneinander sich einwerthig verhalten.

Die Metalle, deren specif. Gewicht weniger als 5 beträgt, werden l e i c h t e, die übrigen s c h w e r e genannt. Die ersteren besitzen im Allgemeinen eine grössere chemische Energie, oxydiren sich daher leichter und bilden stark basische Oxyde; ihre Verbindungen sind meist in Wasser leicht löslich. Die Schwermetalle besitzen ein im Ganzen abweichendes Verhalten. Sie sind weniger energisch, weniger basisch und geben unlösliche Sauerstoff- und Schwefelverbindungen; ihre natürlich vorkommen-

*) Als Diamant. **) Flüssig.

den Verbindungen besitzen meistens Metallglanz und werden Erze genannt.

Die meisten Metalle sind geschmeidig und zähe, und können daher in dünne Platten und Plättchen ausgeschlagen und in Drähte ausgezogen werden; am geschmeidigsten sind Gold und Silber. Nur wenige, wie Antimon, Wismuth und Zinn, welche einen zugleich metalloiden Charakter haben, sind spröde und lassen sich pulvern.

Alle Metalle sind schmelzbar, obgleich einige nur bei der hohen Temperatur des Knallgasgebläses. Die Schmelzpunkte der wichtigsten derselben sind folgende:

Quecksilber	—39°	Aluminium	750°
Rubidium	+38°	Silber	954°
Kalium	62°	Gold	1035°
Natrium	97°	Kupfer	1054°
Zinn	228°	Gusseisen	1150°
Wismuth	270°	Schmiedeisen	1500°
Cadmium	315°	Palladium	1500°
Blei	334°	Platin	1780°
Zink	423°	Iridium	1950°.

Der leichteren Schmelzbarkeit entspricht auch eine grössere Flüchtigkeit. Quecksilber siedet bei 360°; Kalium und Natrium gegen 440°, Cadmium bei 860°, Zink gegen 1000°; auch die schwer schmelzbarsten Metalle lassen sich durch den galvanischen Strom verflüchtigen.

Alle diese physikalischen Eigenschaften stehen in periodischer Abhängigkeit von den Atomgewichten, wie dies bei den einzelnen Gruppen näher ausgeführt werden wird.

Specifische Wärme. Atomwärme.

Unter allen physikalischen Eigenschaften der Metalle ist in chemischer Beziehung ihre Wärmecapacität am wichtigsten, da dieselbe zur Bestimmung der Atomgewichte dienen kann. Um ein und dieselbe Gewichtsmenge der verschiedenen Metalle, oder Körper überhaupt, auf eine und dieselbe Temperatur zu erwärmen, bedarf es sehr verschiedener Wärmemengen. Es geht dies deutlich aus folgenden Versuchen hervor. Fügt man zu 1 Kilo-

gramm Wasser von 0⁰ 1 Kilo Wasser von 100⁰, so beträgt die Temperatur des erhaltenen Gemenges von 2 Kilo Wasser 50⁰. Die Wärmemenge, welche zum Erwärmen von 1 Gew.-Theil Wasser um 1⁰ nöthig, ist für alle Temperaturen von 0—100⁰ nahezu gleich; man bezeichnet dieselbe als Wärmeeinheit oder Calorie. Fügt man aber zu 1 Kilogr. Wasser von 0⁰ ein Kilo Quecksilber von 100⁰, so beträgt die Temperatur des Wassers und des Quecksilbers nach ihrer Ausgleichung nur 3,2⁰. Mithin hat das Quecksilber, indem es sich um 96,8⁰ (von 100 bis 3,2⁰) abkühlte, 3,2 Calorien abgegeben. Die in gleichen Gew.-Theilen Wasser und Quecksilber enthaltenen Wärmemengen verhalten sich daher wie 96,8 zu 3,2, d. h. die specif. Wärme des Quecksilbers (die des Wassers = 1 gesetzt) beträgt $\frac{3,2}{96,8} = 0,0332$.

Vergleicht man die auf diese Weise gefundenen specifischen Wärmen der festen Elemente mit ihren Atomgewichten, so findet man, dass dieselben letzteren nahezu umgekehrt proportional sind, und dass daher das Product aus der specif. Wärme und dem Atomgewicht für alle festen Elemente eine constante Grösse ist. Diese Thatsache wurde zuerst von Dulong und Petit aufgefunden (1819) und in dem Gesetze formulirt: Die festen Elemente besitzen dieselbe Atomwärme. In nachstehender Tabelle sind die bis jetzt bestimmten specifischen Wärmen der Elemente in festem Zustande aufgeführt, und bezeichnet W die specif. Wärme, A das Atomgewicht (abgerundet) und das Product W×A die Atomwärme.

Elemente.		W	A	W×A
Wasserstoff*)	H	5,880	1	5,9
Lithium	Li	0,941	7,6	6,6
Beryllium	Be	0,408	9,1	3,8
Bor amorph	B	0,254	10,9	2,8
Graphit, Kohle	C	0,174	12	2,1
Diamant	C	0,143	12	1,7
Natrium	Na	0,293	23	6,7
Magnesium	Mg	0,245	23,9	5,9
Aluminium	Al	0,202	27,3	5,5
Silicium kryst.	Si	0,165	28	4,6
Phosphor gelb.	P	0,189	31	5,9

*) Als Palladiumwasserstoff.

Elemente.		W	A	W×A
Schwefel rhomb.	S	0,178	32	5,7
Kalium	K	0,166	39	6,5
Calcium	Ca	0,170	39,9	6,8
Scandium	Sc	0,153	44	6,7
Chrom	Cr	0,100	52,4	5,2
Mangan	Mn	0,122	54,8	6,7
Eisen	Fe	0,112	55,9	6,3
Kobalt	Co	0,107	58,6	6,3
Nickel	Ni	0,108	58,6	6,4
Kupfer	Cu	0,093	63,2	5,9
Zink	Zn	0,093	65,1	6,1
Gallium	Ga	0,079	69,8	5,5
Arsen krystall.	As	0,082	74,9	6,2
Selen kryst.	Se	0,080	78,9	6,4
Brom fest	Br	0,084	79,7	6,7
Zirkon	Zr	0,066	90	6,0
Molybdän	Mo	0,072	95,8	6,9
Ruthenium	Ru	0,061	103	6,3
Rhodium	Rh	0,058	104	6,0
Palladium	Pd	0,059	106,2	6,3
Silber	Ag	0,056	107,6	6,0
Cadmium	Cd	0,054	111,9	6,0
Indium	In	0,057	113,4	6,5
Zinn	Sn	0,054	117,5	6,5
Antimon	Sb	0,052	119,6	6,2
Tellur	Te	0,047	126	6,0
Jod	J	0,054	126,5	6,8
Lanthan	La	0,045	139	6,2
Cer	Ce	0,045	140	6,2
Didym	Di	0,045	142	6,5
Wolfram	W	0,033	184	6,1
Osmium	Os	0,031	195	6,2
Iridium	Ir	0,032	192,5	6,3
Platin	Pt	0,032	194,3	6,4
Gold	Au	0,032	196,2	6,4
Quecksilber fest	Hg	0,032	200	6,4
Thallium	Tl	0,033	203,6	6,8
Blei	Pb	0,031	206,4	6,5
Wismuth	Bi	0,030	207	6,5
Thorium	Th	0,027	232	6,4
Uran	Ur	0,027	240	6,6

Aus der Tabelle ist ersichtlich, dass die Atomwärme der meisten Elemente zwischen 5,0 und 6,8 liegt und im Mittel 6,4 beträgt.

Nur bei wenigen Elementen ist die Atomwärme etwas geringer (bei S, P, Si, Al) oder bedeutend geringer (bei C, B, Be) als die mittlere Atomwärme. Es sind das solche Elemente, die ein geringes Atomgewicht haben, einen metalloiden Charakter zeigen und in der Mitte der zwei kleinen Perioden stehen. Auch diese Abweichungen stehen in deutlich periodischer Abhängigkeit von den Atomgewichten:

Li	Be	B	C	N	O	Fl
6,6	3,8	2,8	1,9	—	—	—
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
6,7	5,9	5,5	4,6	5,8	5,7	—

Die Abweichungen vom Mittel erklären sich zum Theil daraus, dass die meisten Elemente in ihren verschiedenen Modificationen (krystallinisch, amorph, gehämmert) eine etwas verschiedene Wärmecapacität besitzen, wie am Kohlenstoff ersichtlich. Bedeutender ist jedoch der Einfluss der Temperatur. Die in der Tabelle gegebenen Zahlen bezeichnen meist die Wärmecapacität bei mittlerer Temperatur. Schon früher war es bekannt, dass mit der Temperatur die Wärmecapacitäten eine geringe Zunahme zeigen, aber erst in letzter Zeit ist durch H. E. Weber nachgewiesen worden, dass für die Elemente Kohlenstoff, Bor und Silicium, welche bei mittlerer Temperatur eine auffallend niedrige Atomwärme besitzen, die Zunahme eine sehr beträchtliche ist, dass oberhalb einer bestimmten Temperatur die Atomwärme ziemlich constant wird und dann nahezu dem Gesetze von Dulong und Petit entspricht. Ein gleiches Verhalten zeigt, nach Nilson, auch das Beryllium:

	W	A	W×A
Diamant, Graphit über 600°	0,459	11,97	5,4
Bor über 600°	0,5	10,9	5,5
Silicium über 200°	0,203	28	5,6
Beryllium bei 257°	0,58	9,1	5,2

Es ist wahrscheinlich, dass für alle Elemente eine bestimmte Temperatur besteht, bei welcher ihre Wärmecapacitäten erst genau vergleichbar sind.

Aus dieser nahen Uebereinstimmung der gefundenen Atomwärme der Elemente mit der mittleren, ergiebt sich zweifellos das Stattfinden einer Gesetzmässigkeit, und müssen wir schliessen, dass die geringen Abweichungen, abgesehen von der Ungenauig-

keit der Beobachtungen, durch secundäre Ursachen bedingt werden. Es kann daher die specifische Wärme zur Ableitung des Atomgewichtes der Elemente dienen; *das Atomgewicht ist sehr nahe gleich der constanten Grösse 6,4, dividirt durch die gefundene specifische Wärme:*

$$A = \frac{6,4}{W}.$$

Die aus der specifischen Wärme abgeleiteten Atomgewichte — die sog. thermischen Atomgewichte — der Elemente stimmen in allen Fällen mit den aus der Dampfdichte ihrer flüchtigen Verbindungen erschlossenen nahezu überein. In den Fällen, wo für ein Element keine flüchtigen Verbindungen bekannt sind, dient daher die Bestimmung der specifischen Wärme als einziges sicheres Mittel, das wirkliche Atomgewicht festzustellen — wie aus folgendem Beispiel ersichtlich. Durch die Analyse ist für das Indium mit grosser Genauigkeit das Aequivalentgewicht 37,8 ($\overset{\mathrm{I}}{In}Cl$) festgestellt; es bleibt aber unbekannt, ob dem Atomgewicht nicht die doppelte oder dreifache Grösse zukommt. Die specif. Wärme des Indiums ist = 0,0569 gefunden worden, woraus sich das Atomgewicht $\frac{6,4}{0,0569} = 112,5$ ableitet, — eine Zahl, welche dem verdreifachten Aequivalentgewicht des Indiums 113,4 (= 37,8 × 3) sehr nahe kommt. Es folgt hieraus, dass das wahre Atomgewicht des Indiums 113,4 beträgt, und dass das Indium dreiwerthig ($InCl_3$) ist.

In ihren festen Verbindungen behalten die Elemente die ihnen im freien festen Zustande zukommende specif. Wärme bei, die Molecularwärme ist daher nahezu gleich der Summe der Atomwärmen der die Molecüle constituirenden Elemente — Gesetz von Neumann und H. Kopp. Es kann daher die Atomwärme der nicht im starren Zustande bekannten Elemente aus der Molecularwärme ihrer Verbindungen abgeleitet werden. Man findet so folgende Atomwärmen: für Stickstoff 5,0, für Chlor 5,9, für Sauerstoff 4, für Fluor 5, für Wasserstoff 2,3.

Im freien Zustande besitzen die gasförmigen Elemente meist eine geringere Atomwärme, wie aus folgenden Beispielen ersichtlich:

	A	W*)	A×W
Sauerstoff	15,96	0,156	2,5
Wasserstoff	1	2,405	2,4
Stickstoff	14	0,172	2,4
Chlor	35,37	0,093	3,3

*) Bei constantem Volum.

Das Gesetz, dass die Atome im starren Zustande die gleiche Wärmecapacität besitzen (A.W = A'.W'), findet eine interessante Analogie und Verdeutlichung in dem aus der mechanischen Gastheorie und dem Satze von Avogadro sich ergebenden Resultate, dass die Molecüle im Gaszustande bei gleichen Temperaturen die gleiche Bewegungsgrösse haben (M.v = M'. v') und letztere gleiche Zunahme erfährt. Wie im Gaszustande die Molecüle, so sind für den festen Zustand die Atome diejenigen kleinsten Massentheilchen, welche dieselbe Wärmeenergie besitzen. Sowohl für die Molecüle als für die Atome ist daher die Geschwindigkeit ihrer Wärmebewegung um so grösser, je kleiner ihre Massen sind.

Isomorphismus.

Aus der Wärmecapacität der festen Körper lassen sich, wie im Vorhergehenden gezeigt, direct die Atomgewichte der Elemente ableiten, während aus der Gasdichte der flüchtigen Verbindungen die Moleculargewichte und aus letzteren dann indirect die Atomgewichte erschlossen werden (vergl. S. 75). Ein drittes, wenn auch weniger allgemeines und sicheres Mittel zur Bestimmung der Atom- und Moleculargewichte, bietet sich in dem Isomorphismus. Man versteht darunter die zuerst von Mitscherlich (1819) nachgewiesene Erscheinung, dass chemisch ähnliche Körper gleiche oder nahezu gleiche Krystallform besitzen; als wesentliches Merkmal isomorpher Körper tritt noch ihre Fähigkeit hinzu, zusammen zu krystallisiren — sog. isomorphe Mischungen zu bilden. Umgekehrt lässt sich daher aus dem Isomorphismus zweier Verbindungen auf eine analoge chemische Zusammensetzung, auf eine gleiche Atomzahl im Molecül schliessen. Demnach werden solche Mengen der Elemente, die sich in isomorphen Verbindungen vertreten können, als die relativen Atomgewichte anzunehmen sein. So z. B. waren für die Metalle Calcium, Strontium und Baryum, welche keine flüchtige Verbindungen geben, die Atomgewichte nicht aus der Wärmecapacität abgeleitet; die Isomorphie aber vieler ihrer Verbindungen mit denen des Magnesiums war entscheidend, diejenigen Mengen dieser Elemente, welche 24 Gew.-Th. Magnesium (1 Atom) vertreten, als ihre wahren Atomgewichte anzunehmen.

Bei dem gegenwärtigen Stande der Chemie kommt jedoch dem Isomorphismus, als Mittel zur Bestimmung der Atomgewichte, nur eine secundäre Bedeutung zu. Die Erscheinungen der Pleomorphie, wonach ein und dieselbe Substanz häufig mehrere Kry-

stallformen besitzt, lehren uns, dass die Krystallform nicht allein durch die chemischen Molecüle bedingt wird, sondern dass die letzteren (nach bis jetzt unbekannten Gesetzen) zu complicirteren Krystallmolecülen zusammentreten können. Es bietet daher der Isomorphismus Anhaltspunkte zur Bestimmung der Moleculargrösse der festen Substanzen.

Anderseits sind viele Fälle bekannt, wo chemisch unähnliche Körper gleiche isomorphe Krystallform besitzen. So ist der dimorphe kohlensaure Kalk (CO_3Ca) als Kalkspath isomorph mit Natronsalpeter (NO_3Na), während er als Arragonit isomorph ist mit Kalisalpeter (NO_3K). Mithin ist der Isomorphismus zu chemischen Schlussfolgerungen nur mit Vorsicht anzuwenden. Dennoch zeigt sich im Allgemeinen, dass chemisch ähnliche Körper gleiche Krystallform besitzen, namentlich wenn man die Aehnlichkeit der Elemente nach den Gruppen in Betracht zieht, welche im periodischen System sich darstellen. Letzteres findet auch im Isomorphismus eine prägnante Bestätigung. So bestätigt der Isomorphismus der Natriumverbindungen mit den Silber- und Kupferoxydulverbindungen, der übermangansauren Salze mit den überchlorsauren Salzen (ClO_4K), der chromsauren mit den schwefelsauren Salzen (SO_4Na_2) die im periodischen System sich darstellenden Beziehungen. Näheres hierüber bei den einzelnen Gruppen.

Chemische Eigenschaften der Metalle.

Die Metalle vereinigen sich im Allgemeinen leicht mit den Metalloiden und bilden mit ihnen wohl charakterisirte Verbindungen, deren Eigenschaften wesentlich von denen der sie componirenden Elemente verschieden sind. Je grösser die chemische Differenz zweier Körper (Metalle und Metalloide, Basen und Säuren), um so energischer ist im Allgemeinen ihr Vereinigungsbestreben und um so verschiedener und beständiger sind die resultirenden Producte. Wie wir gesehen, bilden die analogen Metalloide (der Gruppe des Chlors, der Gruppe des Schwefels) untereinander wenig characterisirte Verbindungen. Aehnlich geben auch die Metalle beim Zusammenschmelzen derselben unbestimmte, metallähnliche Verbindungen, die Legirungen genannt werden.

Die L e g i r u n g e n sind für den festen Zustand wesentlich dasselbe, was die Lösungen für den flüssigen. Lösungen und Legirungen bilden den Uebergang von den mechanischen Gemengen

zu den wahren chemischen Verbindungen. In beiden Fällen besitzen die Bestandtheile nur eine geringe Affinität zu einander, und vereinigen sich daher in fast allen Verhältnissen zu den sog. unbestimmten Verbindungen (vergl. S. 90). Wir wissen jedoch, dass in den Lösungen häufig bestimmte Verbindungen existiren; so befindet sich in einer wässerigen Lösung der Schwefelsäure das Hydrat $SO_4H_2.2H_2O$, in der wässerigen Salpetersäure das Hydrat $NO_3H.H_2O$. Auch in den Lösungen der Salze, die mit Krystallwasser krystallisiren, bestehen bei bestimmten Temperaturen bestimmte Verbindungen mit Wasser (so z. B. $SO_4Na_2.10H_2O$, $CoCl_2.6H_2O$). Aehnlich scheinen sich auch die Legirungen zu verhalten; häufig scheiden sie nach dem Schmelzen Krystalle aus, welche Verbindungen nach atomistischen Verhältnissen darstellen. So bilden Antimon und Zinn eine krystallinische Verbindung von der Zusammensetzung Sb_2Sn_3. Die Krystallform wird stets durch bestimmte chemische Verbindungen bedingt. Dieser zweifache Charakter der Legirungen äussert sich auch in ihren Eigenschaften. In vielen Beziehungen zeigen sie das mittlere Verhalten der Metalle, aus welchen sie bestehen. Indem man die verschiedenen Metalle combinirt, kann man Legirungen mit den gewünschten Eigenschaften erhalten; es beruht hierauf die technische Anwendung der Legirungen. So kann man dem Gold und Silber, welche in reinem Zustande sehr weich sind, eine grössere Härte geben, wenn man sie mit Kupfer legirt, und das Kupfer kann wiederum durch Beischmelzung von Zink härter gemacht werden. In anderen Eigenschaften der Legirungen äussert sich dagegen schon der Charakter einer chemischen Verbindung. So ist ihre Schmelztemperatur gewöhnlich nicht die mittlere der sie constituirenden Metalle, sondern liegt meist niedriger. Eine Legirung von 8 Theilen Blei, 15 Theilen Wismuth, 4 Theilen Zinn und 3 Theilen Cadmium schmilzt schon bei 65^0, obgleich jedes dieser Metalle einzeln höher als 200^0 schmilzt.

Quecksilber vermag fast alle Metalle aufzulösen und bildet mit ihnen Amalgame genannte Legirungen, welche meist krystallisationsfähig sind. Mit Wasserstoff, welcher in chemischer Beziehung einen durchaus Metall-ähnlichen Charakter besitzt, können die meisten Metalle, vielleicht seiner Flüchtigkeit wegen, sich nicht vereinigen. Nur Palladium, Kalium und Natrium geben die Verbindungen Pd_2H, K_2H und Na_2H, die sich wie Legirungen verhalten, während Kupfer die pulverförmige Verbindung CuH bildet. Dass das Antimon mit Wasserstoff eine gasförmige Verbindung giebt (SbH_3) beruht auf seinem ausgesprochen metalloiden

Charakter. Die Fähigkeit einzelner Metalle, der Platin- und Eisengruppe, Wasserstoff in der Rothgluth durchzulassen, beruht wahrscheinlich auch auf einer chemischen Anziehung; der Wasserstoff wird zuerst gelöst und dann auf der anderen Seite abgedunstet.

Halogenverbindungen. Die Metalle vereinigen sich direct mit den Halogenen zu salzartigen Verbindungen, welche durch Wasser bei gewöhnlicher Temperatur nicht zersetzt werden und meist sehr beständig sind; dagegen werden die Halogenverbindungen der Metalloide (mit Ausnahme der des Kohlenstoffs) durch Wasser leicht zerlegt. Andererseits entstehen diese Verbindungen durch Einwirkung der Holoidsäuren auf die freien Metalle und deren Oxyde, Hydroxyde und Carbonate, wodurch sie sich deutlich als Salze der Haloidsäuren charakterisiren. Ein drittes, dem ersten im Wesentlichen analoges Verfahren zur Darstellung der Chloride und Bromide beruht auf der gleichzeitigen Einwirkung von Kohle und Chlor oder Brom auf die Oxyde (vgl. Chloraluminium und Chlorsilicium).

Entsprechend der verschiedenen Werthigkeit der Metalle existiren folgende Verbindungsformen der Halogenverbindungen:

$$\overset{\text{I}}{KCl} \quad \overset{\text{II}}{ZnCl_2} \quad \overset{\text{III}}{JnCl_3} \quad \overset{\text{IV}}{SnCl_4} \quad \overset{\text{V}}{TaCl_5} \quad \overset{\text{VI}}{WCl_6}.$$

Noch deutlicher spricht sich die höhere Werthigkeit der Metalle in den mehr beständigen Sauerstoffverbindungen aus.

Oxyde und Hydroxyde. Die Affinität der Metalle zum Sauerstoff ist sehr verschieden. Einige Metalle oxydiren sich in feuchter Luft und zersetzen das Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur. Es sind das die sog. Alkali- und Erdalkali-Metalle (der Gruppe des Kaliums und des Calciums). Ihre Oxyde lösen sich leicht in Wasser und bilden stark basische Hydroxyde oder Hydrate (KOH, $Ca(OH)_2$), welche durch Glühen meist nicht zersetzt werden.

Andere Metalle (die sogenannten Schwermetalle) oxydiren sich und zersetzen Wasser nur bei höherer Temperatur; ihre Oxyde sind in Wasser unlöslich, geben meist keine Hydrate, da letztere umgekehrt beim Erhitzen leicht in die Oxyde (Anhydride) und Wasser zerfallen:

$$Zn(OH)_2 = ZnO + H_2O.$$

Sie sind weniger basischer Natur, und zeigen ihre löslichen Salze meist saure Reaction. Einige Metalle endlich, wie Gold

und Platin (die Edelmetalle), vermögen sich nicht direct mit Sauerstoff zu vereinigen. Ihre auf anderem Wege erhaltenen Oxyde zersetzen sich beim Erhitzen leicht in Metall und Sauerstoff. Eine allgemeine Methode zur Darstellung der unlöslichen Oxyde und Hydroxyde der Schwermetalle beruht auf der Fällung der Lösungen ihrer Salze durch alkalische Basen:

$$SO_4\overset{II}{Cu} + 2KOH = SO_4K_2 + \overset{II}{Cu}(OH)_2.$$

Die verschiedene Werthigkeit der Metalle äussert sich am deutlichsten in ihren salzbildenden Sauerstoffverbindungen. Entsprechend den 8 Gruppen des periodischen Systems der Elemente haben wir folgende acht Formen oder Typen der höchsten salzbildenden Oxyde (vgl. S. 273):

$$\overset{I}{K_2O} \quad \overset{II}{MgO} \quad \overset{III}{Al_2O_3} \quad \overset{IV}{SnO_2} \quad \overset{V}{Bi_2O_5} \quad \overset{VI}{CrO_3} \quad \overset{VII}{(Mn_2O_7)} \quad \overset{VIII}{OsO_4}.$$

Ihnen entsprechen die Hydroxyde:

$$\overset{I}{KOH} \quad \overset{II}{Mg(OH)_2} \quad \overset{III}{Al(OH)_3} \quad \overset{IV}{Sn(OH)_4} \quad \overset{V}{Bi(OH)_5} \quad \overset{VI}{Cr(OH)_6} \quad \overset{VII}{Mn(OH)_7}.$$

Die Oxyde und Hydroxyde der beiden ersten Formen haben einen stark basischen Charakter und geben Salze nur mit Säuren. In den Oxyden und Hydroxyden der beiden folgenden Formen zeigt sich neben dem vorherrschend basischen Charakter schon ein säureartiger. Sie lösen sich daher in den Alkalien und vermögen mit den Basen salzartige Verbindungen zu bilden, in welchen der Wasserstoff durch Metalle vertreten ist, z. B. $Al(ONa)_3$. Diese höheren (normalen) Hydrate sind wenig beständig, scheiden Wasser aus und gehen in Metahydrate über, welche den sauren Charakter beibehalten. So leitet sich vom Hydrat $Al(OH)_3$ das Hydrat $AlO.OH$ ab, welches salzartige Verbindungen bildet, z. B. $AlO.OK$; vom Hydrate $Sn(OH)_4$ derivirt die Zinnsäure $SnO(OH)_2$ und deren Salze, wie SnO_3K_2. Die Oxyde der drei letzten Typen endlich sind nur säurebildender Natur und geben Salze nur mit Basen. Die ihnen entsprechenden höchsten Hydroxyde sind sehr unbeständig oder existiren nicht; indem sie 1, 2 und 3 Molecüle Wasser ausscheiden, bilden sie die gewöhnlichen Säuren (vgl. S. 274):

V	VI	VII
BiO_3H	CrO_4H_2	MnO_4H
Wismuthsäure	Chromsäure	Uebermangansäure

entsprechend den Metalloïdsäuren:

NO_3H	SO_4H_2	ClO_4H
Salpetersäure	Schwefelsäure	Ueberchlorsäure.

Aehnlich den Metalloiden bilden die Metalle der 4 letzten Reihen niedere Oxyde und Hydrate (vgl. S. 274), in welchen sie eine niedrigere Werthigkeit äussern:

$$\overset{II}{Sn(OH)_2} \quad \overset{III}{Bi(OH)_3} \quad \overset{IV}{Mo(OH)_4} \quad \overset{II}{Mn(OH)_2}.$$

Diese niederen Oxydationsformen besitzen schon einen basischen Charakter, und zwar einen um so stärkeren, je weiter sie von der Grenzform entfernt sind. Sie gleichen in ihrem Verhalten durchaus den entsprechenden Verbindungsformen der Metalle der drei ersten Gruppen.

Die Metalle der zwei ersten Gruppen vermögen noch höhere Sauerstoffverbindungen zu geben, welche Hyperoxyde genannt werden z. B. Na_2O_2, BaO_2. Dieselben können keine entsprechenden Salze bilden und verlieren leicht ein Atom Sauerstoff. Bei der Einwirkung verdünnter Säuren bildet sich Wasserstoffhyperoxyd:

$$BaO_2 + 2HCl = BaCl_2 + H_2O_2.$$

Zu Folge dieser Reation ist es sehr wahrscheinlich, dass in den Hyperoxyden, ähnlich wie im Wasserstoffhyperoxyd, die Sauerstoffatome kettenförmig gebunden sind:

$$\left.\begin{matrix} Na-O \\ Na-O \end{matrix}\right> \qquad \overset{II}{Ba}\left<\begin{matrix} O \\ O \end{matrix}\right>$$

Bei der Einwirkung conc. starker Säuren geben die Hyperoxyde, unter Entwickelung von Sauerstoff, Salze der niedrigeren Oxyde; beim Erhitzen mit Salzsäure entwickeln sie Chlor:

$$BaO_2 + 4HCl = BaCl_2 + 2H_2O + Cl_2.$$

Gewöhnlich nennt man auch Hyperoxyde alle höheren Oxyde, welche keine Salze zu bilden vermögen und mit Salzsäure Chlor entwickeln, wie PbO_2 — Bleihyperoxyd, und MnO_2 — Manganhyperoxyd. Indessen besitzen letztere Verbindungen wohl nicht die Structur der wahren Hyperoxyde. Das Bleidioxyd PbO_2 ist dem Zinndioxyd $\overset{IV}{Sn}O_2$ durchaus analog und vermag sich mit Basen zu verbinden; man muss daher in ihm eine directe Bindung beider Sauerstoffatome mit dem 4-werthigen Blei annehmen. Ebenso ist im Manganhyperoxyd das Mangan wahrscheinlich vierwerthig. Die Verschiedenheit dieser Sauerstoffverbindungen von den wahren Hyperoxyden äussert sich auch darin, dass dieselben nicht Wasserstoffhyperoxyd zu bilden vermögen.

Endlich vermögen noch einige einwerthigen Metalle Oxyde mit 4 Atomen Metall zu bilden, z. B. K_4O, Ag_4O; man nennt diese Verbindungen Quadrantoxyde oder Suboxyde.

Salze. Durch Zusammenwirkung der Basen mit den Säuren entstehen, stets neben Wasser, die Salze:

$$NaOH + NO_3H = NO_3Na + H_2O.$$

Dieselben bilden sich auch durch directe Vereinigung der basischen Oxyde mit den Säureanhydriden:

$$Na_2O + SO_3 = SO_4Na_2$$

und durch Einwirkung der Metalle auf Säuren. Man betrachtet daher gewöhnlich die Salze als Säuren, in denen Wasserstoff durch Metalle ersetzt ist. Dringt man aber in die Constitution der Sauerstoffsalze ein, so findet man, dass dieselben in der Art zusammengesetzt sind, dass ein zweiwerthiges Sauerstoffatom das Metall mit dem Säureradikal (vgl. S. 189) verbindet:

$K—O—H$	$K—O—NO_2$	$H—O—NO_2$
Kaliumhydroxyd	Kaliumnitrat	Salpetersäure.

Man kann daher die Salze, je nachdem das zweckmässiger ist, sowohl als Säurederivate auffassen, wie auch von den basischen Hydroxyden ableiten, aus welchen sie durch Ersetzung des Wasserstoffs durch Säureradikale entstehen.

Wie wir gesehen haben, bilden die mehrbasischen Säuren durch Ersetzung eines oder mehrerer Wasserstoffatome die primären, secundären, tertiären etc. Salze. Aehnlich leiten sich von den mehrwerthigen Metallen (oder den mehrsäurigen, polyhydrischen Basen) primäre, secundäre etc. Salze ab:

$\overset{III}{Bi}\left\{\begin{array}{l}OH\\OH\\O.NO_2\end{array}\right.$	$\overset{III}{Bi}\left\{\begin{array}{l}OH\\O.NO_2\\O.NO_2\end{array}\right.$	$\overset{III}{Bi}\left\{\begin{array}{l}O.NO_2\\O.NO_2\\O.NO_2\end{array}\right.$
Wismuthnitrat primäres Salz	Wismuthdinitrat secundäres Salz	Wismuthtrinitrat tertiäres Salz.

Solche Salze, in denen nicht alle Hydroxylgruppen des mehrsäurigen Hydroxydes durch Säurereste ersetzt sind, werden auch basische genannt:

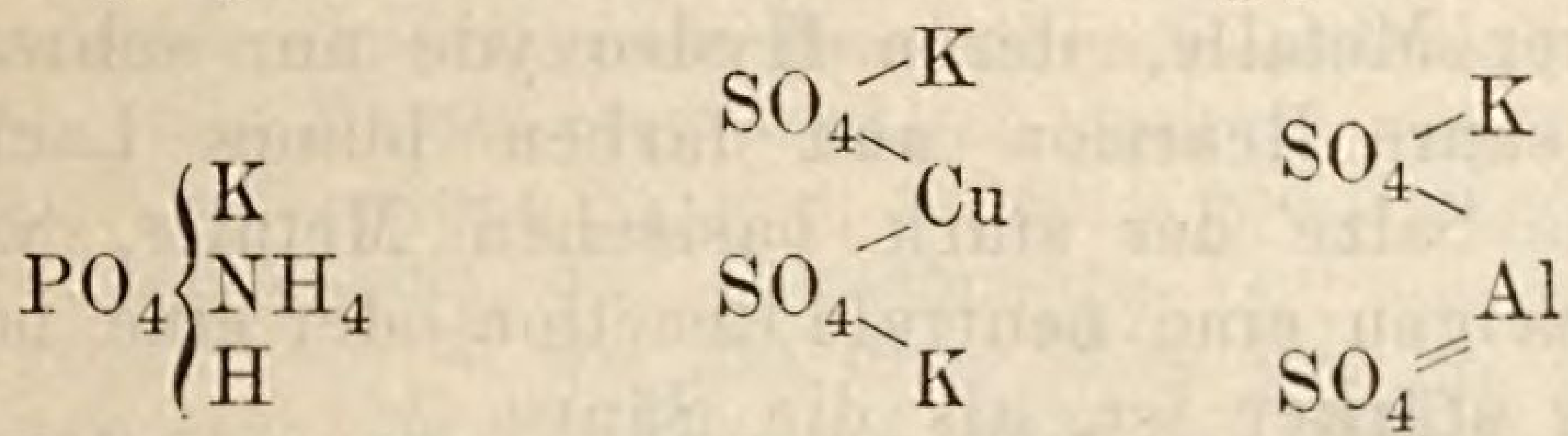
$Pb\left\{\begin{array}{l}OH\\O.NO_2\end{array}\right.$	$Zn\left\{\begin{array}{l}OH\\Cl\end{array}\right.$
basisches Bleinitrat	basisches Zinkchlorid.

Ausser diesen basischen Salzen existiren noch solche von einer andern Form. Wir wissen, dass die mehrbasischen Säuren zu Poly- oder Anhydro-Säuren zusammentreten können; ähnlich können auch die polyhydrischen Basen Polyhydrate bilden:

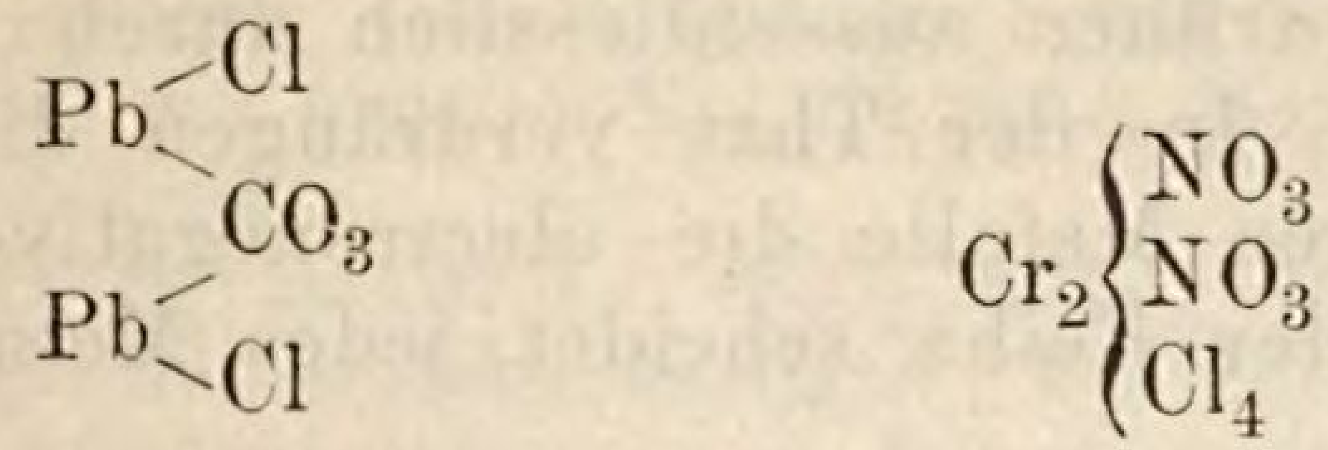
```
     OH          Pb<OH
Cu<                 >O
     >O          Pb<
Cu<                 >O
     OH          Pb<OH
```

von welchen sich durch Ersetzung der Hydroxyde durch Säurereste basische Salze ableiten (vgl. Kupfer und Blei).

Durch Ersetzung der Wasserstoffatome in den polyhydrischen Säuren oder Basen durch verschiedenartige Radikale entstehen die sog. gemischten Salze oder Doppelsalze:



Kalium-Ammonium-phosphat Kalium-Kupfer-sulfat Kalium-Aluminium-sulfat.



Die Haloiddoppelsalze betrachtet man gewöhnlich als Molecularverbindungen:

$$MgCl_2.KCl \qquad AuCl_3.KCl \qquad PtCl_4.2KCl.$$

Wenn man aber die Fluoride des Bors und Siliciums, $BFl_3.KFl$ und $SiFl_4.2KFl$, von besondern, atomistisch constituirten Säuren BFl_4H, $SiFl_6H_2$ ableitet (s. S. 173 und 264), so dürfte auch in den häufig sehr ähnlichen und isomorphen Metalldoppelchloriden eine besondere Bindung der Atome anzunehmen sein.

Einwirkung der Metalle auf Salze und Säuren.

Wir wissen, dass die Metalle bei der Einwirkung auf Säuren Salze zu bilden vermögen. Hierbei wird gewöhnlich der Wasserstoff durch das Metall direct ersetzt und in freiem Zustande ausgeschieden (falls er nicht im Entstehungszustande auf die Säure einwirkt):

$$Zn + SO_4H_2 = SO_4Zn + H_2.$$

Ganz in derselben Weise verhalten sich die Metalle zu den Salzen. Bringt man z. B. in eine Lösung von Kupfersulfat Zink, so löst sich das Zink zu Zinksulfat auf und scheidet sich metallisches Kupfer aus:

$$Zn + SO_4Cu = SO_4Zn + Cu.$$

Es zeigt sich hierin die völlige Analogie der Säuren mit den Salzen. Der Wasserstoff ist seiner chemischen Natur nach ein

Metall. Man kann mithin die Säuren als Wasserstoffsalze betrachten; daher die, den Benennungen der Salze analog gebildeten Bezeichnungen: Hydriumsulfat für Schwefelsäure, Hydriumnitrat für Salpetersäure etc. Die Aehnlichkeit der Salze und Säuren spricht sich auch in ihrer Acidität aus. Alle löslichen Salze der Metalle, deren Hydroxyde nur schwache Basen sind, zeigen saure Reaction und färben blaues Lackmuspapier roth. Nur die Salze der stark basischen Metalle, wie Kalium und Calcium, zeigen eine neutrale Reaction oder eine basische, — falls die Basis stärker ist, als die Säure.

Die Verdrängung der Metalle aus ihren Salzen durch andere Metalle hielt man früher ausschliesslich durch ihr electrisches Verhalten bedingt. In der That verdrängen die mehr electropositiven, basischeren Metalle die electronegativen, weniger basischen. In folgender Reihe scheidet jedes Metall die ihm vorhergehenden aus:

Au Pt Ag Hg Cu Pb Sn (Fe,Zn).

Eisen und Zink fällen fast alle Schwermetalle aus deren Salzlösungen. Das am stärksten positive Kalium vermag alle andern Metalle zu verdrängen. Es zeigt sich dies am deutlichsten bei der Einwirkung des Kaliums auf geschmolzene Haloidsalze — eine Reaction, welche häufig zur Abscheidung der Metalle im freien Zustande dient:

$$AlCl_3 + 3K = Al + 3KCl.$$

Der Wasserstoff steht seinem electrischen Verhalten nach in der Nähe des Zinks; er müsste somit gleich letzterem alle negativeren Metalle verdrängen. Wenn dies nicht geschieht, so ist die Ursache in der Flüchtigkeit des Wasserstoffs zu suchen; in der That wissen wir, dass Wasserstoff unter starkem Drucke Gold, Silber und einige andere Metalle aus ihren Salzlösungen auszuscheiden vermag.

Früher wurde dem electrischen Verhalten der Elemente eine grosse Bedeutung zugeschrieben und wurden alle Elemente in eine electrische Spannungsreihe eingeordnet, in welcher Sauerstoff das negativste und Kalium das positivste Glied bildeten — O + K. Man war der Ansicht, dass die chemische Verwandtschaft der Elemente auf ihrer electrischen Verschiedenheit beruhe, und dass die chemische Vereinigung dadurch zu Stande komme, dass sich die entgegengesetzten Electricitäten binden — electrochemische Theorie von Berzelius. Wir wissen jedoch jetzt, dass dem electrischen Verhalten der Körper bei der Aeusserung ihrer chemischen Affinität nur eine secundäre Bedeutung zukommt. Obgleich im Allgemeinen die Affinität der electrischen Differenz entspricht, so findet dies durchaus nicht immer statt. So verdrängt das stark negative Chlor Brom und Jod aus ihren Was-

serstoff- und meisten Metallverbindungen: umgekehrt wird dagegen Chlor und Brom durch Jod aus den Sauerstoffsäuren (wie ClO_3H und ClO_4H) verdrängt (vgl. S. 197). Aehnlich scheidet Blei das Zinn aus Zinnchlorid $SnCl_4$ aus, während umgekehrt aus einer Lösung von Bleioxyd in den Alkalien, Blei durch Zinn ausgeschieden wird.

Gegenwärtig ist es festgestellt dass das gegenseitige Verhalten der Metalle durch ihre thermo-chemischen Beziehungen bedingt und geregelt wird. Ein Metall verdrängt ein anderes aus seinen Sauerstoffsalzen, wie auch aus seinen Oxyden, Sulfiden und Halogenverbindungen, wenn die Bildungswärme der entstehenden Verbindungen grösser ist als die der gegebenen, — wie das dem Satze der grössten Wärmeentwicklung entspricht. So verdrängt Kupfer das Silber aus seinem Sulfate, weil die Bildungswärme des Kupfersulfates (in wässeriger Lösung) um 33,5 Calorien grösser ist als die des Silbersulfates. Schwefelsäure (Hydriumsulfat) löst die meisten Metalle unter Wasserstoffentwickelung, weil ihre Bildungswärme

$$(S,O_4,H_2) = 192{,}9 \qquad (S,O_4,H_2,Aq) = 210{,}7$$

geringer ist, als die der meisten Sulfate. Die Bildungswärme des Bleisulfats (Pb,S,O_4) beträgt 213,5, und könnte daher Blei durch verdünnte Schwefelsäure gelöst werden, wenn nicht die Unlöslichkeit des Bleisulfates in verdünnter Schwefelsäure dem hinderlich wäre. Dagegen vermag concentrirte Schwefelsäure, in welcher Bleisulfat löslich ist, Blei aufzulösen. Aus dem gleichen Grunde verdrängt Kalium fast alle anderen Metalle; dagegen wird durch Natriumamalgam das Kalium unter Bildung von Kaliumamalgam ausgeschieden, weil die Bildungswärme des letzteren grösser ist als die des Natriumamalgams und daher in der Gleichung

$$(K, Cl) + (Na, Hg) = (Na, Cl) + (K, Hg)$$

die Wärmetönung auf der rechten Seite überwiegt (Berthelot).

Wenn die durch die Wärmetönung bedingten Affinitätsverhältnisse häufig auch den electrischen Differenzen der freien Elemente entsprechen, so beruht dies darauf, dass die electromotorische Energie durch die Wärmetönung hervorgerufen und letzterer meist proportional ist (vergl. S. 269). Die Bildungswärme der Verbindungen ist die primäre Ursache ihres chemischen Umsatzes; sie ist in den verschiedenen Verbindungen für dasselbe Element verschieden, und erklärt sich so das inverse Verhalten der Elemente. Chlor verdrängt Jod aus den Jodiden, nicht weil es stärker electronegativ ist als Jod, sondern weil die Bildungswärme der Chloride grösser ist als die der Jodide. Umgekehrt, wird aus der Chlorsäure Chlor durch Jod ausgeschieden, weil die Bildungswärme der Jodsäure die grössere ist (vergl. S. 197). In analoger Weise setzen sich H_2S und Jod bei Gegenwart von viel Wasser in HJ und Schwefel um, während aus concentrirter Jodwasserstoffsäure beim Kochen mit Schwefel umgekehrt Jod abgeschieden wird (vergl. S. 62).

Electrolyse der Salze.

Unterwirft man ein Salz im geschmolzenen oder gelösten Zustande der Einwirkung eines galvanischen Stromes, so wird es stets derart zersetzt, dass am negativen Pol das Metall, am positiven aber die mit dem Metall verbundene Säuregruppe oder das Halogen ausgeschieden wird:

$$NaCl = \overset{+}{Na} + \overset{-}{Cl}.$$

Aehnlich verhalten sich auch die Sauerstoffsalze: am negativen Pol wird das Metall, am positiven der Säurerest ausgeschieden:

$$SO_4Cu = \overset{+}{Cu} + \overset{-}{SO_4}.$$

Da jedoch die freigemachten Säurereste nicht in freiem Zustande existiren können, so findet eine secundäre Reaction statt. Die Säurereste zerfallen gewöhnlich, namentlich wenn die Electrolyse in wässeriger Lösung geschieht, in Sauerstoff und Säureanhydrid, welches mit dem Wasser der Lösung aufs Neue die Säure bildet:

$$SO_4 + H_2O = SO_4H_2 + O.$$

Demnach werden bei der Electrolyse der Salze Metall und Sauerstoff ausgeschieden, — ersteres am negativen, letzterer am positiven Pol. Dass in der That die Zersetzung in der dargelegten Weise vor sich geht, wird dadurch bestätigt, dass am positiven Pol freie Säure auftritt.

In ähnlicher Weise werden alle neutralen Salze zersetzt. Wenn aber das im Salze enthaltene Metall im freien Zustande auf Wasser einwirkt, so wird offenbar auch am negativen Pol eine secundäre Reaction stattfinden. So wird die eigentliche electrolytische Zersetzung des Kaliumsulfats nach folgender Gleichung verlaufen:

$$SO_4K_2 = \overset{+}{K_2} + (\overset{-}{SO_3 + O}).$$

Das ausgeschiedene Kalium zersetzt dann Wasser, unter Bildung von Kaliumhydroxyd und Ausscheidung von Wasserstoff ($K + H_2O = KOH + H$). Demnach treten als definitive Zersetzungsprodukte am negativen Pol Wasserstoff und Kaliumhydroxyd — am positiven Pol aber Sauerstoff und Schwefelsäure auf. Färbt man die der Electrolyse unterworfene Flüssigkeit mit Veilchensyrup, so wird die Flüssigkeit am positiven Pol durch die gebildete Säure roth, am negativen Pol durch die Base grün gefärbt. Dass in der That die electrolytische Zersetzung des Kaliumsulfates und ähnlicher Salze in der angegebenen Weise vor sich geht, lässt sich direct experimentell nachweisen, indem man als negative Electrode

Quecksilber anwendet; alsdann bildet das ausgeschiedene Kalium mit dem Quecksilber ein Amalgam, welches auf das Wasser nur allmählich einwirkt.

Früher war man der Ansicht, dass die Alkalisalze bei der Electrolyse direct in Metalloxyd und Säureanhydrid zersetzt werden, welche dann mit Wasser die Hydrate (KOH und SO_4H_2) bilden; das Auftreten von Wasserstoff und Sauerstoff schrieb man der gleichzeitigen electrolytischen Zersetzung von Wasser zu (eine Annahme, welche durch das Verhalten der anderen Salze widerlegt wird). Auf Grund dieser irrthümlichen Annahme betrachtete man alle Salze als binäre Verbindungen der Metalloxyde (Basen) mit Säureanhydriden (Säuren) z. B. $K_2O.SO_3 = SO_4K_2$, $K_2O.N_2O_5 = 2NO_3K$ — dualistische Theorie von Berzelius. Auch die Basen und Säuren hielt man für binäre Verbindungen von Metalloxyd oder Säureanhydrid mit Wasser: $K_2O.H_2O = 2KOH$. $SO_3.H_2O = SO_4H_2$. Die Säureanhydride nannte man Säuren und die wahren Säuren Hydrate. Es erklären sich hieraus die auch jetzt noch häufig gebrauchten Bezeichnungen der Salze, wie: schwefelsaures Kali (= Kaliumoxyd) für Kaliumsulfat, salpetersaures Kali für Kaliumnitrat etc.

In ähnlicher Weise wie die Salze, werden auch andere Verbindungen zersetzt. So zerfällt geschmolzenes Aetzkali KOH in K und OH; ersteres scheidet sich am negativen Pol metallisch aus (und wirkt allmählich auf KOH unter Wasserstoffentwickelung ein), während am positiven Pol Wasser und Sauerstoff auftreten — entstanden durch Zersetzung des zuerst gebildeten Wasserstoffhyperoxydes: $(OH)_2 = H_2O + O$. Es ist daher wahrscheinlich, dass auch das Wasser in analoger Weise zersetzt wird:

$$2HOH = H_2 + O_2H_2;$$

das primär gebildete Wasserstoffhyperoxyd zerfällt jedoch grösstentheils in Wasser und Sauerstoff.

Berücksichtigt man die Mengenverhältnisse, welche aus verschiedenen Verbindungen durch denselben electrischen Strom ausgeschieden werden, so findet man, dass stets in gleichen Zeiten eine gleiche Anzahl von Valenzen gelöst werden, d. h. aequivalente Mengen im Sinne der Valenzlehre (vgl. S. 181) ausgeschieden werden (Gesetz von Faraday und Becquerel). So werden bei der gleichzeitigen Zersetzung von Salzsäure, Wasser und Ammoniak (Seite 69, 98 u. 135) gleiche Volume Wasserstoff (= 1 Th.) entwickelt, während am positiven Pol 1 Vol. Chlor (= 35,37 Th.), $^1/_2$ Vol. Sauerstoff (= 7,98 Th.) und $^1/_3$ Vol. Stickstoff (= 4,67 Th.) auftreten. Die electrolytisch zerlegten Mengen stehen daher in dem Verhältniss

$$HCl,\ \frac{H_2O}{2},\ \frac{H_3N}{3}.$$

Ebenso werden aus allen Metallchloriden (und anderen Salzen) gleiche Mengen Chlor ausgeschieden (da die Chloratome in allen gleichwerthig sind), während die Menge der gefällten Metalle ihrem chemischen Wirkungswerthe entspricht. Die electrolytisch zerlegten Mengen der verschiedenen Salze stehen daher in folgendem Verhältniss:

$$AgNO_3,\ \frac{CuCl_2}{2},\ \frac{Cu_2Cl_2}{2},\ \frac{SbCl_3}{3},\ \frac{Fe_2Cl_6}{6},\ \frac{SnCl_4}{4},\ \frac{HgCl_2}{2},\ \frac{Hg_2(NO_3)_2}{2}.$$

Demnach werden auf 35,37 Th. Chlor aus dem Kupferchlorid ($\overset{''}{Cu}Cl_2$) 31,6 Theile, aus dem Kupferchlorür ($\overset{'}{Cu}Cl$) aber 63,2 Th. Kupfer, ferner aus Quecksilberchlorid ($\overset{''}{Hg}Cl_2$) 99,9 Theile, aus Mercuronitrat ($\overset{'}{Hg}NO_3$) aber 199,8 Th. Quecksilber abgeschieden, etc. Die in den verschiedenen Verbindungstufen einander aequivalenten Mengen der Metalle sind verschieden und entsprechen ihrem chemischen Bindungswerthe; in gleichen Zeiten werden gleiche Valenzen gelöst.

Da die Wärmemenge, welche bei der Bindung gleicher Valenzen (in KCl, CuCl, $AgNO_3$ etc.) entwickelt wird, mithin auch die zur Zerlegung nöthige Wärmemenge sehr verschieden ist, nach dem Gesetz von Faraday aber durch denselben electrischen Strom in gleichen Zeiten gleiche Valenzen gelöst werden sollen, also verschieden grosse Arbeit geleistet wird, — so muss, zu Folge des Gesetzes der Erhaltung der Kraft (wenn überhaupt der electrische Strom die electrolytische Arbeit leistet), die Energie des electrischen Stromes sich auf die verschiedenen Electrolyte ungleich vertheilen. Der Vorgang dieser Vertheilung ist noch nicht aufgeklärt; nach Faraday findet letztere vielleicht in der Weise statt, dass der grössere Energieverbrauch der Electrolyte durch ihren um so geringeren Leitungswiderstand compensirt wird.

In gleicher Weise unaufgeklärt ist auch die Beziehung der electromotorischen Kraft eines galvanischen Elementes zu dem in ihm stattfindenden chemischen Umsatze. Die Quelle der ersteren kann, wenn man von der electrischen Contacttheorie absieht, auf Grund des Princips der Erhaltung der Kraft, nur in dem chemischen Energieverlust (der Wärmeentwickelung) gefunden werden, welcher dem chemischen Umsatz in dem galvanischen Elemente entspricht. Man nahm früher mit W. Thomson, zu Folge der experimentellen Versuche von Joule und Anderen an, dass die durch ein galvanisches Element entwickelte

electromotorische Energie proportional oder (wenn keine Nebenwirkungen stattfinden) gleich ist der Wärmetönung der sie erzeugenden chemischen Reaction. So beruht die Wirkung eines Daniell'schen Elementes (Combination von Zink in verdünnter Schwefelsäure oder Zinksulfatlösung mit Kupfer in Kupfersulfatlösung) auf der Ersetzung von Kupfer in Kupfersulfat durch Zink, eine Reaction, welche 59,1 C. entwickelt. Ferner die Wirkung des Bunsen'schen Elementes (Zink und Kohle in einer Lösung von Kaliumchromat und Schwefelsäure) auf der Bildung von Zinksulfat und Chromsulfat, wodurch 99,8 C. frei werden. In allen solchen constanten Elementen ist, nach den Bestimmungen von J. Thomsen und Anderen, die electromotorische Kraft gleich oder proportional der durch die chemische Reaction entwickelten Energie. Nach einer neueren Theorie von Helmholtz und Bestimmungen von F. Braun aber, kann die chemische Energie nicht völlig, sondern nur theilweise in electrische Energie umgewandelt werden, ähnlich wie Wärme nicht völlig in mechanische Arbeit umgesetzt wird. Die electromotorische Kraft eines Elementes ist daher meist kleiner, soll aber auch grösser sein können, als die dem chemischen Umsatze entsprechende Wärmeenergie. In den letzteren Fällen müsste man auf jede Beziehung der electromotorischen Kraft zu der Wärmetönung verzichten, falls sich nicht dieselben, wie es wahrscheinlich ist, durch bisher nicht berücksichtigte, secundäre chemische Reactionen erklären lassen.

Gegenseitige Umsetzungen der Salze.

Bringt man zwei Salze im gelösten oder geschmolzenen Zustande zusammen, so findet sehr häufig eine chemische Einwirkung statt. Die hierbei stattfindenden Erscheinungen versuchte Berthollet (Ende des vorigen Jahrhunderts) in folgender Weise zu erklären, indem er sie auf rein physikalische Ursachen zurückführte und jede specielle chemische Affinität ausschloss.

Nach der Annahme von Berthollet bilden sich beim Auflösen zweier Salze stets vier Salze. Mischt man z. B. die Lösungen von Kupfersulfat und Chlornatrium, so befinden sich in der Lösung vier Salze: Kupfersulfat, Natriumsulfat, Kupferchlorid und Natriumchlorid:

$$2SO_4\overset{''}{Cu} + 4NaCl \text{ geben}$$
$$SO_4Cu + SO_4Na_2 + CuCl_2 + 2NaCl.$$

Dass in der That in der Lösung neben Kupfersulfat Kupferchlorid enthalten ist, ergiebt sich daraus, dass die blaue Farbe der Kupfersulfatlösung durch Hinzufügung von Chlornatrium die dem Kupferchlorid eigene grünliche Färbung annimmt; andere Erscheinungen sind zunächst nicht wahrzunehmen. Nehmen wir

aber an, dass eines der vier in der Lösung gebildeten Salze unlöslich oder flüchtig ist, so wird der Vorgang etwas anders verlaufen. Fügt man z. B. zu Kupfersulfat Chlorbaryum, so werden anfangs, wie im erstern Falle, vier Salze gebildet. Das entstandene Baryumsulfat scheidet sich aber in Folge seiner Unlöslichkeit aus, das Gleichgewicht der vier Salze in der Lösung wird daher gestört und neue Mengen von SO_4Cu und $BaCl_2$ wirken auf einander ein bis zur vollständigen Umsetzung:

$$SO_4Cu + BaCl_2 = SO_4Ba + CuCl_2.$$

Die chemische Umsetzung lässt sich daher aus der Unlöslichkeit des Baryumsulfats erklären. Fügt man zu der Lösung eines Silbersalzes Salzsäure oder lösliche Chlormetalle, so wird alles Silber als Chlorsilber gefällt, weil letzteres unlöslich ist.

Nehmen wir ein anderes Beispiel. Fügt man zu der Lösung von Kaliumnitrat Hydriumsulfat, d. h. Schwefelsäure (S. 292), so ist scheinbar keine Veränderung wahrzunehmen. Man kann aber annehmen, dass in der Lösung die vier Verbindungen NO_3K, SO_4K_2, SO_4H_2 und NO_3H enthalten sind. Erhitzt man die Lösung, so wird die flüchtige Salpetersäure verdampfen und nach Maassgabe ihrer Ausscheidung werden neue Mengen von Kaliumnitrat und Hydriumsulfat auf einander einwirken, bis zur vollständigen Umsetzung:

$$2NO_3K + SO_4H_2 = SO_4K_2 + 2NO_3H.$$

Die Zersetzung von Kaliumnitrat durch Schwefelsäure findet daher in Folge der Flüchtigkeit der Salpetersäure statt. Schwefelsäure zersetzt Chlornatrium schon in der Kälte, weil Chlorwasserstoff flüchtig ist; kohlensaure Salze werden selbst durch sehr schwache Säuren zerlegt, weil die freie Kohlensäure CO_3H_2 sogleich gasförmiges Kohlendioxyd CO_2 ausscheidet.

Durch derartige physikalische Ursachen lassen sich in sehr vielen Fällen die chemischen Umsetzungen erklären, und es kommt denselben in der That ein gewisser Einfluss zu. Es ist jedoch nicht gerechtfertigt, von jeder speciellen chemischen Affinität zwischen den verschiedenartigen Körpern abzusehen — wie das von Berthollet geschah. Unabhängig von allen physikalischen Ursachen werden die Reactionen durch die chemische Affinität bestimmt. Es zeigt sich dies deutlich auch bei den Lösungen der Salze. Mischt man z. B. Eisenchlorid mit Kaliumacetat, so erhält man, in Folge der Bildung von Eisenacetat, eine dunkelrothe Lösung. Obgleich sich hierbei kein unlösliches Salz bildet, ist doch die Umsetzung der zwei Salze, wie das sich aus den

optischen Eigenschaften der Lösung ergiebt, eine vollständige — in der Lösung sind nur Eisenacetat und Chlorkalium enthalten:

$$\underset{}{Fe_2Cl_6} + \underset{\text{Kaliumacetat.}}{6C_2H_3O_2K} = (C_2H_3O_2)_6Fe_2 + 6KCl$$

Die Umsetzung wird durch die starke Affinität des Kaliums zum Chlor und durch die schwach basische Natur des Eisenoxydes bestimmt. Wenn die Differenz zwischen den Affinitäten der Basen und Säuren weniger gross ist, so können in der Lösung vier Salze existiren; ihre Mengen werden aber den verschiedenen Affinitäten proportional sein und durch das Gleichgewicht aller Anziehungskräfte bedingt werden. So sind in der vorhin erwähnten Lösung von Kupfersulfat und Natriumchlorid vier Salze enthalten, die Mengen des Kupferchlorids und Natriumsulfats aber viel grösser, als die des Kupfersulfats und Natriumchlorids (wie aus den optischen Eigenschaften der Lösung nachzuweisen), weil die Affinität der Schwefelsäure zum Natrium grösser ist, als die zum Kupfer.

Die im Obigen berührten Erscheinungen sind gegenwärtig der Gegenstand der Controverse und vielfacher Untersuchungen. Im Allgemeinen werden die chemischen Umsetzungen der Salze mit Salzen, oder mit Säuren (Hydriumsalzen) und Basen, ebenso durch das Streben nach grösster Wärmeentwickelung bestimmt und geregelt, wie die anderen chemischen Reactionen (die Fällung der Metalle aus ihren Salzen durch andere Metalle (S. 293), die Einwirkung der Metalle auf Säuren und Wasser (S. 303) das wechselseitige Verhalten der Metalloide etc.). In der grössten Mehrzahl der Fälle findet die einer chemischen Gleichung entsprechende Reaction um so leichter und vollständiger statt, je mehr die Summe der Bildungswärmen der entstehenden Körper diejenige der einwirkenden Körper übertrifft (die chemische Energie der ersteren kleiner ist, als die der letzteren). Eine Umkehrung der Reaction kann nur unter Energieverbrauch erfolgen und bedarf der Zuführung von Wärme oder Electricität. Es ist dies für die Beurtheilung des Verlaufes chemischer Reactionen für die Praxis von grösster Bedeutung (vgl. Magnesiumchlorid). Indessen sind diese Verhältnisse bei der Zusammenwirkung von Salzen und Säuren häufig complicirter, indem manche Reactionen, namentlich in wässerigen Lösungen, direct unter Wärmeabsorption erfolgen. Das Streben der Thermochemiker geht, nach dem Vorgange Berthelot's, dahin, auch solche Reactionen dem Princip der grössten Wärmeentwicklung unterzuordnen und die Ausnahmen durch den Einfluss secundärer Ursachen zu erklären, — wobei die Bildung von sauren Salzen und Doppelsalzen, der Einfluss der Lösungswärme, die Zersetzbarkeit der Salze durch das Lösungsmittel etc. in Betracht gezogen werden. Es ist hiedurch in vielen Fällen gelungen, die scheinbaren Ausnahmen zu erklären.

Indessen ist leicht ersichtlich, dass der Grundsatz der grössten Wärmeentwickelung keine unbeschränkte Geltung haben kann, dass nicht alle Reactionen stets unter Wärmeentbindung stattfinden, sondern dass chemische Umsetzungen auch unter Wärmeabsorption erfolgen können. Dem chemischen Vereinigungsbestreben der Elemente und Körper steht ihre Fähigkeit entgegen durch Wärme zersetzt (dissociirt) zu werden, wobei Wärme als solche verschwindet und in chemische Energie übergeht. In der weit grössten Mehrzahl der Fälle entspricht der grösseren Bildungswärme der Verbindungen eine grössere Beständigkeit; indessen sind vielfach Körper bekannt, welche bei grösserer Bildungswärme weniger beständig sind. In diesem Falle wird die Bildung des stabileren Körpers, auch wenn er eine geringere Bildungswärme besitzt, bevorzugt werden, und die Umsetzungen werden entgegen dem Satz der grössten Wärmeentwickelung unter Wärmeabsorption erfolgen. So z. B. ist die Bildungswärme des Wassers grösser als die der aequivalenten Menge Chlorwasserstoff:

$$(H_2,O)\text{Dampf} = 57{,}2 \text{ Cal.} \qquad 2(H,Cl) = 44{,}0 \text{ Cal.};$$

Der Chlorwasserstoff ist aber beständiger als das Wasser; die Dissociation des letzteren beginnt schon unter 1000°, die des Chlorwasserstoffs erst gegen 1500°. In Folge dessen entsteht in einem Gemische von Wasserstoff, Chlor und Sauerstoff (in aequivalenten Mengen), wenn die Reaction durch Erhitzen oder den electrischen Funken eingeleitet wird, nicht Wasser, sondern ausschliesslich Chlorwasserstoff. Ebenso wird in einem Gemenge von Wasserdampf und Chlor, bei einer Temperatur von etwa 1000°, unter Wärmeabsorption eine Umsetzung in Chlorwasserstoff und Sauerstoff erfolgen.

In ähnlicher Weise wie durch Wärme, erleiden manche Verbindungen, namentlich viele Salze, durch Wasser oder andere Lösungsmittel eine Zersetzung, die der Dissociation ganz analog ist und deren Grösse nicht immer der Bindungswärme der Componenten entspricht. Es erklärt sich hieraus, dass namentlich in verdünnten Lösungen häufig Umsetzungen unter Wärmeabsorption erfolgen.

Aus alle diesem ist ersichtlich, dass der Grundsatz der grössten Wärmeentwickelung eine Einschränkung erleidet, welche durch die Beständigkeit oder Stabilität der Körper bedingt ist (vgl. Seite 17).

1) Gruppe der Alkalimetalle.

Kalium	39,03	Lithium	7,0
Rubidium	85,2	Natrium	22,99
Caesium	132,7	(Ammonium).	

In den Alkalimetallen tritt der metallisch-basische Charakter

am entschiedensten hervor, und bilden dieselben einen deutlichen Gegensatz zu den Elementen der Chlorgruppe — den energischsten unter den Metalloiden. Dieser gegensätzliche Charakter beider Gruppen zeigt sich auch in ihrer Einwerthigkeit: bei der gegenseitigen Vereinigung sättigen sie ihre Affinität zu je einzelnen Atomen. Je entschiedener der chemische Charakter zweier Elemente und je verschiedenartiger sie sind, um so einfacher und bestimmter sind auch im Allgemeinen unter ihnen die Aeusserungen der Werthigkeit (verg. S. 278).

Die Alkalimetalle zeigen in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften eine grosse Aehnlichkeit. Sie oxydiren sich leicht an der Luft und zersetzen das Wasser sehr heftig schon in der Kälte, unter Bildung stark basischer, in Wasser leicht löslicher Hydroxyde, welche Alkalien (Aetzkali, Aetznatron) genannt werden — daher der Name Alkalimetall. Durch Glühen werden die Hydroxyde nicht zersetzt. Ihre chemische Energie wächst mit steigendem Atomgewicht (oder richtiger Atomvolum s. S. 278): das Natrium ist energischer als das Lithium, das Kalium energischer als das Natrium, und das Rubidium energischer als Kalium. Das Caesium ist im freien Zustande nicht bekannt, aber seinen Verbindungen nach zu schliessen hat es einen noch basischeren Charakter als das Rubidium. Wir sahen, dass auch bei andern analogen Gruppen (des Chlors, Sauerstoffs, Phosphors, Kohlenstoffs) mit steigendem Atomgewicht der metalloide, negative Charakter abnimmt und der basische zunimmt.

Zugleich mit den Atomgewichten steigen die specifischen Gewichte; da aber die Zunahme der erstern grösser ist als die der letztern, so werden auch die Atomvolumina (die Quotienten $\left(\frac{A}{\text{sp. Gew.}}\right.$, s. S. 300$\left.\right)$ immer grösser. Dem Anwachsen der Atomvolumina entspricht die zunehmende Schmelzbarkeit und Flüchtigkeit: das Rubidium destillirt schon unter der Rothglühhitze, während das Lithium sich nur schwierig verflüchtigt:

	Li	Na	K	Rb	Cs
Atomgewicht	7	23	39	85	132
Specif. Gewicht	0,59	0,97	0,86	1,52	(2,4)
Atomvolum	11,9	23,7	45,4	56,1	—
Schmelztemperatur	180°	95°,6	62°,5	38°,5	—

Wenn mithin alle Alkalimetalle in ihrem chemischen Verhalten einander ähnlich sind, so finden wir noch engere Beziehungen zwischen dem Kalium, Rubidium und Caesium einerseits und dem Lithium und Natrium anderseits, — wie das ihrer Stellung im periodischen System der Elemente entspricht (v. S. 268). Es zeigt sich dies namentlich in den Salzen. Die erstern drei Metalle bilden schwerlösliche weinsaure Salze und Chlorplatinate (vgl. Platin). Ihre kohlensauren Salze zerfliessen an der Luft, während Natrium- und Lithiumcarbonat luftbeständig sind; das Lithiumcarbonat ist sogar ziemlich schwer in Wasser löslich. Aehnlich verhalten sich die Phosphate; das Lithiumphosphat ist sehr schwer löslich. Es muss bemerkt werden, dass die normalen Carbonate und Phosphate aller andern Metalle unlöslich sind. Es ist daher im Lithium, welches das niedrigste Atomgewicht besitzt, der alkalische Charakter noch nicht völlig ausgeprägt, und nähert es sich in manchen Beziehungen den Elementen der zweiten Gruppe, speciell dem Magnesium, ebenso wie Beryllium sich dem Aluminium anschliesst; es ist dies in der Tabelle auf Seite 269 durch die Stellung der Elemente angedeutet worden. Die Glieder der zwei kleinen Perioden (Li und Na) weisen die allgemeinen Eigenschaften der Gruppe auf, während K, Rb und Cs, welche den grossen Perioden angehören, fast völlig homolog sind.

Die Affinitätsverhältnisse der Alkalimetalle finden in den thermochemischen Beziehungen nähern Ausdruck und Erklärung. Mit Erhöhung der Atomgewichte nimmt die Wärmeentwickelung meist zu, so z. B. bei der Bildung der Chloride und Hydroxyde:

(Li,Cl) = 93,8	(Li,Cl,Aq) = 102,2	(Li,O,H,Aq) = 117,4
(Na,Cl) = 97,7	(Na,Cl,Aq) = 91,5	(Na,O,H,Aq) = 111,8
(K,Cl) = 105,6	(K,Cl,Aq) = 101,1	(K,O,H,Aq) = 116,4
(Na_2,O) = 100,2	(Na_2,O,Aq) = 155,2	(Na,O,H) = 102,[illegible]
(K_2,O) = 97,1	(K_2,O,Aq) = 164,5	(K,O,H) = 103,9.

Das abweichende Verhalten der Lithiumverbindungen, welche meist eine grössere Bildungswärme aufweisen als die Natriumverbindungen, entspricht dem oben erwähnten Gesammtcharakter des Lithiums. Hiergegen ist es sehr wahrscheinlich, dass bei den wahren Homologen des Kaliums, dem Rubidium und Caesium, eine stetige Zunahme der Wärmetönung stattfindet.

Aus den obigen Zahlen erklärt es sich, auf Grund des Satzes der grössten Wärmeentwickelung, dass Natrium und Lithium aus ihren geschmolzenen Chloriden etc. durch Kalium verdrängt werden. In gleicher

Weise werden auch die meisten andern Metalle durch Kalium ausgeschieden, weil die Bildungswärme der Kaliumverbindungen meist viel grösser ist (vgl. S. 293). Ferner ergiebt sich aus der Vergleichung mit der Bildungswärme des Wassers (H_2,O = 68,6 Calorien) die leichte Zersetzbarkeit desselben durch die Alkalimetalle. Alle Metalle, welche bei der Bildung ihrer Oxyde Me_2O oder Hydroxyde MeOH mehr als 68,6 C. entwickeln, zersetzen Wasser, und zwar mit um so grösserer Energie, je mehr die Differenz der Wärmetönung beträgt (s. Seite 92). Die Unlöslichkeit der Oxyde bildet ein Hinderniss der Einwirkung, welches indess durch Zufügung neutraler Lösungsmittel beseitigt werden kann (siehe Aluminium). Umgekehrt werden alle Oxyde mit einer geringeren Bildungswärme durch Wasserstoff reducirt.

Kalium.

K = 39,03.

Das Kalium findet sich in der Natur hauptsächlich in Silicaten, namentlich im Feldspath und Glimmer. Durch Verwitterung dieser, in vielen Felsarten vorkommenden Silicate, geht das Kalium in den Ackerboden über und wird von den Pflanzen aufgenommen; die Asche derselben besteht hauptsächlich aus verschiedenen Kaliumsalzen. Chlorkalium und Kaliumsulfat sind auch im Meerwasser enthalten und finden sich in Stassfurt bei Magdeburg (Stassfurter Kalisalzlager) und in Galizien (in Kalucz) in grossen Ablagerungen vor, welche durch Verdunstung des Wassers abgetrennter Meeresbecken gebildet sind.

Das metallische Kalium wurde zuerst von Davy im Jahre 1807 durch Zersetzung von Kaliumhydroxyd mittelst eines starken galvanischen Stromes erhalten. Gegenwärtig gewinnt man das Metall durch Glühen eines sehr innigen Gemenges von Kaliumcarbonat und Kohle:

$$CO_3K_2 + 2C = 2K + 3CO.$$

Ein solches Gemenge erhält man am besten durch Verkohlung organischer Kaliumsalze, wie Weinstein. Das Gemenge wird in einer eisernen Retorte zur Weissgluth erhitzt und die entweichenden Kaliumdämpfe in einer mit Steinöl gefüllten Vorlage besonderer Construction aufgefangen. Das Steinöl, ein Kohlenwasserstoff, dient als bestes Mittel zur Aufbewahrung des Kaliums, welches sich an der Luft sofort oxydirt.

Das Kalium zeigt im frischen Durchschnitt eine silberweisse Farbe und hellen Metallglanz. Es krystallisirt in Octaëdern und

hat das specif. Gewicht 0,86. Bei gewöhnlicher Temperatur ist es weich wie Wachs und lässt sich leicht schneiden. Es schmilzt bei 62,5° C., siedet gegen 720° und verwandelt sich in einen grünen Dampf. An der Luft wird es durch Oxydation sogleich matt; erhitzt verbrennt es mit violetter Flamme. Es zersetzt sehr energisch Wasser, unter Bildung von Kaliumhydroxyd und Entwicklung von Wasserstoff. Wirft man ein Stückchen Kalium auf Wasser, so schwimmt es auf der Oberfläche mit drehender Bewegung; durch die Reaction wird soviel Wärme entwickelt, dass der freiwerdende Wasserstoff und das Kalium sich entzünden. Zuletzt findet gewöhnlich eine kleine Explosion statt, durch welche Kaliumstückchen umhergeworfen werden; man muss daher den Versuch stets in einem hohen Becherglas ausführen, welches man mit einer Glasplatte bedeckt. Mit den Halogenen vereinigt sich Kalium direct und sehr energisch.

Leitet man Wasserstoff über metallisches Kalium, das auf 300—400° erhitzt ist, so entsteht Wasserstoffkalium K_2H, eine silberglänzende spröde Verbindung, die sich an der Luft von selbst entzündet. Durch stärkeres Erhitzen (über 410°), leichter im Vacuum, wird es wieder zerlegt. Das in gleicher Weise entstehende Wasserstoffnatrium Na_2H ist nicht selbstentzündlich, sonst aber dem Wasserstoffkalium ganz ähnlich.

Sehr bemerkenswerth ist der Einfluss von Wärme und Druck auf die Bildung und Zersetzung dieser Verbindungen (verg. Seite 94). Erhitzt man z. B. Wasserstoffkalium, so schmilzt es zunächst, bleibt aber sonst unverändert; erst über 200° (im Vacuum) erleidet es eine theilweise Zersetzung (Dissociation), die mit der Temperatur allmählig zunimmt. Wird das Erhitzen in einem geschlossenen, mit einem Manometer verbundenen Gefässe ausgeführt, so findet man, dass die Zersetzung bei einer gegebenen Temperatur so lange fortschreitet, bis der entwickelte Wasserstoff eine bestimmte Tension erlangt hat, einen bestimmten Druck ausübt. Diese Tension beträgt für Kaliumwasserstoff bei der Temperatur von 330° C. 45 Millimeter. Alsdann hört die Zersetzung auf, schreitet aber, wenn man den Wasserstoff auspumpt, bei derselben Temperatur weiter, bis wiederum der Druck von 45 mm erreicht ist. In dieser Weise kann bei der gegebenen Temperatur die vollständige Zersetzung des Kaliumwasserstoffs bewirkt werden. Wenn man aber den entwickelten Wasserstoff nicht entfernt, sondern zu der ganz oder theilweise zersetzten Verbindung Wasserstoff hinzubringt und den Druck über 45 mm erhöht (bei derselben Temperatur von 330°), so findet Rückbildung des Kaliumwasserstoffs statt. Es kann mithin bei derselben Temperatur sowohl Zerlegung als auch Bildung eines Körpers erfolgen, je nachdem der äussere Partialdruck erniedrigt oder

erhöht wird. Dieser Druck wird als die *Dissociationsspannung* oder *Dissociationstension* bezeichnet.

Die gleichen Erscheinungen finden auch bei höheren Temperaturen statt, indem der entsprechende Druck successive zunimmt. Nachstehend sind die den verschiedenen Temperaturen entsprechenden Dissociationstensionen des Kalium- und Natrium-wasserstoffs angeführt.

Temperatur	Dissociationstension	
	K_2H	Na_2H
330°	45 mm	28 mm
350°	72 „	57 „
370°	122 „	100 „
390°	363 „	284 „
410°	736 „	594 „
430°	1100 „	910 „

Die Dissociationstension ist unabhängig von der relativen Menge des dissociirten Körpers und von dem Raum, welchen das entweichende Gas erfüllen kann; während bei Lösungen und Absorptionen (so von Ammoniak durch Kohle) der Druck bei ein und derselben Temperatur mit der Menge des absorbirten Gases zunimmt.

In gleicher Weise wie Kalium- und Natriumwasserstoff verhalten sich alle exothermischen Verbindungen bei der Zersetzung in ihre Componenten; durch Erhöhung des Drucks über die Dissociationstension werden sie wieder aus den Componenten zurückgebildet. Dagegen findet die Zersetzung der endothermischen Verbindungen (so die des Kaliumchlorats in Chlorkalium und Sauerstoff) in ganz anderer Weise statt (vgl. Seite 16 u. 93). Dieselbe erfolgt unter Wärmeentwickelung (KCl, O_3 $= -11{,}0$ Cal.) entsprechend den chemischen Affinitäten, und wird durch die äussere Wärme nur eingeleitet; sie ist unabhängig vom äusseren Druck und findet durch eine Erhöhung des äusseren Druckes oder Erniedrigung der Temperatur keine Wiedervereinigung der Zersetzungsproducte statt. Diese Zersetzungen unterscheiden sich daher ganz wesentlich von der Dissociation der exothermischen Verbindungen.

Hervorzuheben ist ferner die grosse Analogie zwischen den Erscheinungen der Dissociation und der Verdampfung von Flüssigkeiten, welche ganz in derselben Weise erfolgt. Aehnlich wie die dissociirbaren Körper, zeigen auch die Flüssigkeiten bei jeder Temperatur eine bestimmte Tension der Dämpfe, durch welche die Verdampfung bestimmt wird; durch Erniedrigung des Druckes im geschlossenen Raum wird Verdampfung, durch Erhöhung desselben aber Condensation der Dämpfe bewirkt.

Mithin wird durch die Erscheinungen der Dissociation ein enger Zusammenhang zwischen den chemischen Affinitätskräften und der physikalischen Cohäsion erwiesen.

Mit Sauerstoff bildet das Kalium drei Verbindungen, von denen nur das Kaliumoxyd entsprechende Salze giebt.

Kaliumoxyd K_2O entsteht durch Oxydation dünner Scheiben metallischen Kaliums in trockner Luft und durch Erhitzen von Kaliumhyperoxyd mit metallischem Kalium. Es bildet eine weisse Masse, die in der Rothglühhitze schmilzt und bei sehr hoher Temperatur verdampft. Mit Wasser verbindet es sich unter starker Erhitzung zu Kaliumhydroxyd. Beim Erhitzen im Wasserstoffstrom wird aus ihm, unter Bildung von Kaliumhydrat, metallisches Kalium abgeschieden:

$$K_2O + H = KOH + K.$$

Es erklärt sich dieses eigenthümliche Verhalten dadurch, dass die Bildungswärme des KOH (103,9 C.) grösser ist als diejenige des K_2O (97,1) und daher die Reaction nach obiger Gleichung unter Wärmeentwickelung stattfindet. Umgekehrt, kann daher KOH nicht durch Kalium unter Bildung von K_2O zersetzt werden (Beketoff).

Kaliumhyperoxyd KO_2 oder K_2O_4 und **Kaliumsuboxyd** K_4O sind sehr unbeständig und gehen leicht in Kaliumoxyd über. Ersteres entsteht neben Kaliumoxyd beim Verbrennen von Kalium in trockener Luft oder Sauerstoff und bildet eine gelbe Masse. Das Suboxyd hat eine dunkel violette Farbe und entsteht durch Oxydation von Kaliumdämpfen.

Kaliumhydroxyd oder **Aetzkali** KOH entsteht bei der Einwirkung von Kalium oder Kaliumoxyd auf Wasser. Zu seiner Darstellung zersetzt man Kaliumcarbonat mit Calciumhydroxyd (gelöschtem Kalk):

$$CO_3K_2 + Ca(OH)_2 = CO_3Ca + 2KOH.$$

Man kocht eine Lösung von 1 Theil Kaliumcarbonat in 10—12 Theilen Wasser mit 1 Theil gelöschtem Kalk in einem eisernen Kessel bis in einer abfiltrirten Probe durch Salzsäure kein Aufbrausen mehr hervorgebracht wird, d. h. keine Kohlensäure mehr enthalten ist. Alsdann lässt man die trübe Flüssigkeit durch Stehen sich klären, wobei das unlösliche Calciumcarbonat sich absetzt. Die klare Lösung von Kaliumhydroxyd wird abgegossen, verdampft, der Rückstand in einer Silberschale (welche nicht angegriffen wird) geschmolzen und in Formen gegossen. Das so erhaltene Aetzkali ist nicht ganz rein, sondern enthält Chlorkalium und andere Salze. Um chemisch reines Aetzkali darzustellen, schmilzt man Kaliumnitrat mit Kupferfeile und laugt die Schmelze mit Wasser aus.

Das Kaliumhydroxyd bildet eine weisse, krystallinische, ziemlich leicht schmelzbare Masse, welche bei sehr hoher Temperatur sich unzersetzt verflüchtigt. Beim Stehen an der Luft zerfliesst es, indem es Wasser und Kohlendioxyd absorbirt und sich in Kaliumcarbonat verwandelt. In Alkohol und namentlich in Wasser

ist es leicht löslich. Die Lösung, Kalilauge genannt, reagirt stark alkalisch, verseift die Fette und wirkt sehr ätzend auf die Haut und organische Gewebe; man kann sie daher nicht durch Papier filtriren. Aus der concentrirten Lösung krystallisirt bei niedriger Temperatur das Hydrat $KOH + 2H_2O$.

Die Haloidsalze des Kaliums bilden sich durch directe Vereinigung der Halogene mit Kalium und durch Sättigen von Kaliumhydroxyd oder Kaliumcarbonat mit den Haloidsäuren. Sie sind in Wasser leicht löslich, haben einen salzigen Geschmack und krystallisiren in Würfeln. Beim Erhitzen schmelzen sie und sind etwas flüchtig.

Chlorkalium KCl, **Kaliumchlorid**, findet sich in den Stassfurter Kalisalzlagern (S. 303) in reinem Zustande als Sylvin und verbunden mit Chlormagnesium als Karnallit ($MgCl_2 . KCl + 6H_2O$). Letzteres Salz dient als Hauptmaterial zur Gewinnung von Chlorkalium, welches in der Technik vielfache Verwendung findet und auch zur Darstellung von Kaliumcarbonat dient. Das Chlorkalium krystallisirt in glasglänzenden Würfeln, vom specif. Gewicht 1,84. Es schmilzt bei 734° und verflüchtigt sich in starker Glühhitze. 100 Theile Wasser lösen bei 0° C. 30 Theile, bei 100° 59 Theile des Salzes.

Bromkalium KBr wird gewöhnlich durch Erwärmen einer Lösung von Kaliumhydroxyd mit Brom dargestellt, wobei zugleich Kaliumbromat entsteht:

$$6KOH + 3Br_2 = 5KBr + BrO_3K + 3H_2O.$$

Die Lösung wird verdampft, mit Kohlenpulver gemengt und geglüht, wodurch das Kaliumbromat zu Bromkalium reducirt wird: $BrO_3K + 3C = KBr + 3CO$. Es ist in Wasser leicht löslich, wenig in Alkohol, bildet glänzende Würfel, vom specif. Gewicht 2,4 und schmilzt bei 699°.

Jodkalium KJ kann auf die nämliche Weise dargestellt werden wie das Bromkalium. Gewöhnlich gewinnt man es aber nach folgendem Verfahren. Jod und Eisenfeile werden unter Wasser zusammengerieben und zu der Lösung des gebildeten Jodeisens Kaliumcarbonat zugefügt; hierbei wird Eisenoxydul gefällt, es entweicht Kohlendioxyd und in der Lösung befindet sich Jodkalium. Das Jodkalium bildet grosse weisse Würfel, vom specif. Gewicht 2,9, schmilzt bei 634° und ist ziemlich leicht flüchtig. Bei mittlerer Temperatur löst es sich in 0,7 Theilen Wasser und

in 40 Th. Alkohol. Die wässerige Lösung löst in grosser Menge Jod auf. Auch viele in Wasser unlösliche Jodmetalle lösen sich leicht in Jodkalium zu Doppelsalzen, wie z. B. $HgJ_2.2KJ$. Das Jodkalium findet in der Photographie und Medicin Verwendung.

Fluorkalium KFl, durch Auflösen von Kaliumcarbonat in wässeriger Flussäure erhalten, krystallisirt bei gewöhnlicher Temperatur mit $2H_2O$, über 35^0 aber ohne Krystallwasser in Würfeln, und löst sich leicht in Wasser. Die wässerige Lösung greift Glas an. Es besitzt eine grosse Neigung, mit andern Fluorverbindungen sich zu vereinigen: $KFl.FlH$, $BFl_3.FlK$. Fügt man zu der Lösung der Kaliumsalze Kieselfluorwasserstoffsäure, so scheidet sich ein gelatinöser Niederschlag von Kieselfluorkalium $SiFl_6K_2$ aus, der in Wasser sehr schwer löslich ist.

Cyankalium KCN wird durch Sättigen von Kalilauge mit Cyanwasserstoffsäure und durch Erhitzen von gelbem Blutlaugensalz (siehe Eisen) dargestellt und bildet eine weisse, leicht schmelzbare Masse, die an der Luft zerfliesst. Die Lösung erleidet leicht Zersetzung. Es krystallisirt in Würfeln, zeigt alkalische Reaction und riecht nach Blausäure, da diese Säure durch die Kohlensäure der Luft ausgeschieden wird. Beim Schmelzen reducirt das Cyankalium viele Metalloxyde und dient daher häufig zur Reduction derselben. Es ist eben so giftig wie die Blausäure (S. 257). Seine Verwendung ist sehr mannigfaltig, namentlich in der Photographie und zur galvanischen Versilberung und Vergoldung.

Kaliumchlorat ClO_3K, chlorsaures Kalium. Leitet man durch eine heisse concentrirte Lösung von Kaliumhydroxyd Chlorgas, so findet folgende Reaction statt:

$$6KOH + 3Cl_2 = 5KCl + ClO_3K + 3H_2O.$$

Beim Erkalten der Lösung scheidet sich das schwerlösliche Kaliumchlorat aus. In der Technik wird es gewöhnlich durch Einwirkung von Chlor auf ein mit Wasser angerührtes Gemenge von Calciumhydroxyd (Kalkmilch) und Chlorkalium gewonnen. Die Reaction verläuft in 2 Phasen; zuerst bildet sich Calciumchlorat:

$$6Ca(OH)_2 + 6Cl_2 = 5CaCl_2 + (ClO_3)_2Ca + 6H_2O,$$

welches sich dann mit dem Chlorkalium umsetzt:

$$(ClO_3)_2Ca + 2KCl = 2ClO_3K + CaCl_2.$$

Kaliumchlorat krystallisirt aus der heissen Lösung in glänzenden Tafeln des monoklinen Systems, die in kaltem Wasser schwer löslich sind (100 Theile lösen bei mittlerer Temperatur 6 Theile des Salzes). Sein Geschmack ist kühlend und herb. Beim Erhitzen schmilzt es (bei 359^0), giebt bei etwas höherer Temperatur einen

Theil seines Sauerstoffs ab und bildet KCl und **Kaliumhyperchlorat** ClO_4K, welches bei weiterem Erhitzen in Sauerstoff und Chlorkalium zerfällt (vgl. S. 192). Da es leicht Sauerstoff ausscheidet, so dient das Kaliumchlorat als starkes Oxydationsmittel. Mit Salzsäure entwickelt es Chlor:

$$ClO_3K + 6HCl = KCl + 3H_2O + 3Cl_2.$$

Mit Schwefel oder einigen Schwefelmetallen gemengt, explodirt es beim Erhitzen und durch den Schlag. Die Zündmasse der sogenannten schwedischen Zündhölzer besteht aus einem Gemenge von Schwefelantimon und Kaliumchlorat; an der mit rothem Phosphor bedeckten Reibfläche gerieben, entzündet sie sich.

Kaliumhypochlorit ClOK, unterchlorigsaures Kalium, bildet sich bei Einwirkung von Chlor auf eine kalte Lösung von Kaliumhydroxyd:

$$2KOH + Cl_2 = KCl + ClOK + H_2O.$$

Es existirt nur in wässeriger Lösung; beim Verdampfen derselben zersetzt es sich in Chlorkalium und Kaliumchlorat:

$$3ClOK = 2KCl + ClO_3K.$$

Die Lösung riecht chlorähnlich und wirkt stark bleichend, namentlich bei Zusatz von Säuren (vgl. S. 190). Die im Handel vorkommenden Bleichlösungen (wie Eau de Javelle) werden durch Einwirkung von Chlor auf die Lösungen von Natrium- und Kaliumcarbonat dargestellt und enthalten auch freie unterchlorige Säure.

Die Sauerstoffsalze des Broms und Jods sind denen des Chlors ganz analog. Kaliumbromat BrO_3K und Kaliumjodat JO_3K werden durch Einwirkung von Brom, resp. Jod auf Kaliumhydratlösung in der Hitze erhalten; letzteres entsteht auch durch Einwirkung von Jod auf Kaliumchlorat, wobei das Chlor direct substituirt wird (vgl. S. 194).

Leitet man durch eine heisse Lösung von Kaliumjodat in Kalilauge Chlor, so entsteht Kaliumhyperjodat JO_4K; es ist schwer löslich und zersetzt sich beim Erhitzen in O und JO_3K, welches weiter in KJ und Sauerstoff zerfällt.

Ausser den normalen Hyperjodaten, JO_4K und JO_4Na, existiren noch andere Salze, welche sich von der höchsten Hydroxylverbindung $J(OH)_7$ und deren Anhydroderivaten ableiten (vgl. S. 195). Diese Salze sind sehr mannigfaltig und stellen theils Monohyperjodate $JO(OH)_5$ und $JO_2(OH)_3$, theils Polyhyperjodate dar, entstanden durch Condensation mehrerer Molecüle des höchsten Hydroxydes, wie $J_2O_3(OH)_8$ und $J_2O_5(OH)_4$.

Kaliumsulfat SO_4K_2, schwefelsaures Kalium, wird durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Chlorkalium erhalten und bildet sich als Nebenproduct bei vielen technischen Operationen. Es

krystallisirt ohne Wasser in kleinen rhombischen Prismen, von bitter salzigem Geschmack und löst sich in 10 Theilen Wasser von gewöhnlicher Temperatur. Es dient hauptsächlich zur Darstellung von Kaliumcarbonat nach der Methode von Leblanc (vgl. Soda).

Das saure und primäre Salz SO_4KH krystallisirt in grossen rhombischen Tafeln, die in Wasser sehr leicht löslich sind. Es schmilzt gegen 200°, scheidet Wasser aus und verwandelt sich in Kaliumpyrosulfat $S_2O_7K_2$ (S. 210), welches bei 600° in SO_4K_2 und SO_3 zerfällt.

Kaliumsulfite. — Die Salze der schwefligen Säure, das primäre SO_3KH und das secundäre Sulfit SO_3K_2, entstehen durch Einwirkung von SO_2 auf Kaliumcarbonatlösung, sind sehr leicht löslich und krystallisiren nur schwierig. Ersteres Salz zeigt eine saure, das letztere alkalische Reaction. Leitet man durch eine heisse Lösung von Kaliumcarbonat Schwefeldioxyd bis das Aufbrausen aufhört, so krystallisirt beim Erkalten Kaliumpyrosulfit $S_2O_5K_2$, das dem Pyrosulfat entspricht.

Kaliumnitrat oder **Salpeter** NO_3K, salpetersaures Kalium, findet sich nirgends in grösseren Mengen, ist aber in der oberen Erdschicht sehr verbreitet und wittert in einigen Gegenden der heissen Zone (in Egypten und namentlich in Ost-Indien) aus dem Boden aus. Es bildet sich überall, wo stickstoffhaltige organische Substanzen in Gegenwart von Kaliumcarbonat verwesen, — Bedingungen, die fast in jeder Ackererde vorhanden sind. Auf der künstlichen Herbeiführung derselben beruht die Salpetererzeugung in den sog. Salpeterplantagen. Dünger und verschiedene thierische Abfälle werden mit Holzasche (Kaliumcarbonat) und Kalk gemengt, in lockere Haufen geschichtet und während 2—3 Jahren der Einwirkung der Luft überlassen, wobei durch langsame Oxydation des Stickstoffs salpetersaure Salze entstehen. Man laugt dann die Haufen mit Wasser aus und fügt zu der Lösung, welche Kalium-, Calcium- und Magnesiumnitrat enthält, Kaliumcarbonat hinzu, um letztere beiden Salze in Kaliumnitrat zu verwandeln:

$$(NO_3)_2Ca + CO_3K_2 = 2NO_3K + CO_3Ca.$$

Der Niederschlag von Calcium- und Magnesiumcarbonat wird abfiltrirt und die Lösung eingedampft.

Dieses Verfahren der Salpeterbereitung war früher sehr allgemein. Gegenwärtig aber wird fast aller Kalisalpeter durch Zersetzung des in grossen Ablagerungen in Chili vorkommenden Natronsalpeters mittelst Kaliumcarbonat oder Chlorkalium gewonnen:

$$NO_3Na + KCl = NO_3K + NaCl.$$

Heissgesättigte Lösungen von Natriumnitrat und Chlorkalium werden gemengt und gekocht, wobei das in heissem Wasser am wenigsten lösliche Chlornatrium sich grösstentheils ausscheidet. Lässt man dann die Lösung erkalten, so krystallisirt das in kaltem Wasser wenig lösliche Kaliumnitrat grösstentheils aus; das Chlornatrium ist in der Hitze und Kälte nahezu gleich löslich, weshalb der beim Kochen nicht ausgeschiedene Theil in Lösung bleibt.

Der Kalisalpeter krystallisirt ohne Krystallwasser in grossen, sechsseitigen, rhombischen Prismen. Er ist in heissem Wasser weit leichter löslich als in kaltem: 100 Theile Wasser lösen bei 100^0 244 Theile, bei 0^0 aber nur 13 Theile Salpeter. Er zeigt einen kühlenden Geschmack; schmilzt bei 338^0 und zersetzt sich beim weiteren Erhitzen in Sauerstoff und Kaliumnitrit NO_2K. Mit Kohle geglüht, giebt er Kaliumcarbonat CO_3K_2:

$$4NO_3K + 5C = 2CO_3K_2 + 3CO_2 + 2N_2.$$

Seine Hauptverwendung findet der Kalisalpeter zur Fabrikation des Schiesspulvers. Das Schiesspulver ist ein gekörntes Gemenge von Kaliumnitrat, Schwefel und Holzkohle. Die relativen Mengen dieser Bestandtheile sind in den verschiedenen Pulversorten (im Jagd-, Spreng- und Kanonenpulver) etwas verschieden. Im Durchschnitt besteht das Pulver aus 75% NO_3K, 12% Schwefel und 13% Kohle, — was nahezu der atomistischen Zusammensetzung $2NO_3K + S + 3C$ entspricht. Die Zersetzung des Pulvers beim Verbrennen lässt sich annähernd durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$2NO_3K + S + 3C = K_2S + 3CO_2 + N_2.$$

Die Wirkung des Schiesspulvers beruht daher auf der Entwickelung von Kohlendioxyd- und Stickstoffgas, deren Volum nahe 1000 mal so gross ist, als das des zersetzten Pulvers.

Kaliumnitrit NO_2K, salpetrigsaures Kalium, wird durch Schmelzen von Salpeter mit Blei (2 Th.) erhalten, welches demselben 1 Atom Sauerstoff entzieht (vgl. S. 222). Es bildet eine weisse, krystallinische, leicht schmelzbare Masse, die an der Luft zerfliesst.

Kaliumphosphate. Die Kaliumsalze der Phosphorsäure PO_4K_3, PO_4K_2H und PO_4KH_2, finden keine praktische Anwendung, da dieselben sehr leicht in Wasser löslich sind und meist schlecht krystallisiren; man benutzt daher gewöhnlich die Natriumsalze (s. diese). Auch die borsauren Salze BO_2K und $B_4O_7K_2 + 5H_2O$ (vgl. Borax) krystallisiren nur schwierig.

Kaliumcarbonat CO_3K_2, kohlensaures Kalium, im gewöhnlichen Leben Pottasche genannt, ist ein Hauptbestandtheil der Pflanzen-

asche. Die Landpflanzen absorbiren aus dem Boden hauptsächlich Kaliumsalze, welche in denselben in Salze organischer (kohlenstoffhaltiger) Säuren umgewandelt werden. Beim Verbrennen der Pflanzen werden die organischen Säuren zerstört und Kaliumcarbonat gebildet. Die Asche wird mit heissem Wasser ausgelaugt, das Filtrat verdampft und der Rückstand geglüht. Die so erhaltene rohe Pottasche enthält, ausser Kaliumcarbonat, noch Chlorkalium, Kaliumsulfat und andere Salze. Um sie zu reinigen, behandelt man sie mit wenig Wasser, wodurch das leichtlösliche Kaliumcarbonat gelöst wird und die anderen Beimengungen grösstentheils zurückbleiben. Man erhält so die gereinigte Pottasche. Dieses Darstellungsverfahren von Pottasche aus Pflanzenasche wurde früher in Amerika, Ungarn und Russland im Grossen betrieben, kommt aber immer mehr in Abnahme, da einerseits das Kaliumcarbonat in der Technik meist durch das billigere Natriumcarbonat ersetzt wird, anderseits die mächtigen Lager in Stassfurt und in Galizien eine unerschöpfliche Bezugsquelle für Kaliumsalze bieten (S. 307). Beträchtliche Mengen von Kaliumcarbonat, welches jetzt fast nur zur Darstellung des böhmischen oder Krystall-Glases Anwendung findet, werden gegenwärtig aus dem Stassfurter Chlorkalium gewonnen, nach derselben Methode, welche zur Darstellung von Natriumcarbonat aus Chlornatrium dient (siehe Soda). Chemisch reines Kaliumcarbonat erhält man am leichtesten durch Glühen von Weinstein, oder Erhitzen des primären Salzes.

Das käufliche Kaliumcarbonat bildet ein weisses, körniges, an der Luft zerfliessendes Pulver, das gegen 830^0 schmilzt und in der Glühhitze verdampft. Aus der concentrirten wässerigen Lösung krystallisirt es mit $1^1/_2$ Molecülen Krystallwasser in monoklinen Säulen; bei 100^0 verliert es nur $^1/_2$ Mol. Wasser. Die Lösung hat einen ätzenden Geschmack und zeigt alkalische Reaction. Leitet man durch die Lösung Kohlendioxyd, so wird letzteres absorbirt und primäres Kaliumcarbonat gebildet:

$$CO_3K_2 + H_2O + CO_2 = 2CO_3KH.$$

Dieses Salz, welches gewöhnlich doppelt-kohlensaures Kali genannt wird, krystallisirt leicht in monoklinen Säulen, welche kein Krystallwasser enthalten. Es löst sich in 3—4 Theilen Wasser und zeigt neutrale Reaction. Beim Erhitzen zersetzt es sich in CO_3K_2, CO_2 und Wasser. Die Zersetzung des trockenen Salzes beginnt erst bei 110^0, während die wässerige Lösung schon beim Verdunsten zerlegt wird.

Kaliumsilicat, kieselsaures Kalium, auch Kali-Wasserglas genannt, hat keine constante Zusammensetzung und kann nicht

krystallisirt erhalten werden. Es entsteht beim Auflösen von Kieselsäure oder amorphem Siliciumdioxyd in Kalilauge, und durch Schmelzen von Kieselerde mit Kaliumhydroxyd oder Kaliumcarbonat. Die concentrirte wässerige Lösung trocknet an der Luft zu einer glasartigen, später undurchsichtig werdenden Masse ein, welche gepulvert sich beim Kochen in Wasser löst. Das Kali- (wie auch das Natron-) Wasserglas hat eine sehr ausgedehnte technische Verwendung, namentlich in der Kattundruckerei, zur Fixirung von Farben (Stereochromie), zum Feuerfestmachen brennbarer Stoffe und Materialien, zum Seifensieden etc.

Schwefelverbindungen.

Kaliumhydrosulfid KSH, Kaliumsulfhydrat, wird durch Sättigen von Kalilauge mit Schwefelwasserstoff erhalten:

$$KOH + H_2S = KSH + H_2O.$$

Im Vacuum verdunstet, krystallisirt es in farblosen Rhomboëdern, von der Formel $2KSH + H_2O$, die an der Luft zerfliessen. Gegen 200^0 verliert es das Krystallwasser und schmilzt bei höherer Temperatur zu einer gelblichen Flüssigkeit, die zu einer röthlichen Masse erstarrt. Es besitzt, ähnlich dem Kaliumhydroxyd, alkalische Reaction. Fügt man zu der Lösung des Hydrosulfides die aequivalente Menge Kaliumhydroxyd, so entsteht Kaliumsulfid:

$$KSH + KOH = K_2S + H_2O.$$

Kaliumsulfid K_2S, Schwefelkalium, wird gewöhnlich durch Schmelzen von Kaliumsulfat mit Kohle erhalten:

$$SO_4K_2 + 2C = K_2S + 2CO_2.$$

Geschmolzen, erstarrt es zu einer rothen, krystallinischen Masse. Aus der concentrirten wässerigen Lösung krystallisirt es mit $5H_2O$ in farblosen Prismen, die an der Luft zerfliessen. Die Lösung absorbirt an der Luft Sauerstoff und zersetzt sich in Kaliumhyposulfit und Aetzkali:

$$2K_2S + H_2O + 2O_2 = S_2O_3K_2 + 2KOH.$$

Kaliumhyposulfit und Kaliumsulfid fällen aus den Lösungen vieler Metallsalze unlösliche Schwefelmetalle. Durch Säuren werden sie unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff zersetzt.

Kocht man die wässerige Lösung des Kaliumsulfids mit Schwefel, so bilden sich die **Polysulfide** K_2S_3, K_2S_4 und K_2S_5, welche nach dem Schmelzen zu gelbbraunen Massen erstarren. Durch

Säuren werden die wässerigen Lösungen der Polysulfide unter Entwickelung von H_2S und Ausscheidung von Schwefel (Schwefelmilch) zersetzt. Die sogenannte Schwefelleber *(Hepar sulfuris)*, eine lederbraune Masse, welche in der Medicin Anwendung findet, wird durch Schmelzen von Kaliumcarbonat mit Schwefel erhalten und besteht aus einem Gemenge von Kaliumpolysulfiden mit Kaliumsulfat.

Die wässerige Lösung des Kalium- wie des Natriumsulfides löst einige Schwefelmetalle und bildet mit ihnen die Sulfosalze (vgl. S. 241).

Leitet man über erhitztes Kalium einen Strom trocknen Ammoniaks, so bildet sich Kaliumamid NH_2K, als eine dunkelblaue Flüssigkeit, welche zu einer gelblich braunen Masse erstarrt. Durch Wasser wird es in Kaliumhydroxyd und Ammoniak zersetzt. Glüht man Kaliumamid bei Abschluss von Luft, so entweicht NH_3 und es hinterbleibt Stickstoffkalium NK_3, als ein grünlich schwarzer, an der Luft selbstentzündlicher Körper.

Erkennung der Kaliumverbindungen. Fast alle Kaliumverbindungen sind in Wasser leicht löslich, mit Ausnahme einiger weniger, welche daher auch zur Charakterisirung und Abscheidung des Kaliums dienen. Fügt man zu der Lösung eines Kaliumsalzes Weinsäure, so erhält man einen krystallinischen Niederschlag von saurem weinsaurem Kalium. Platinchlorid ($PtCl_4$) bringt in den Lösungen einen gelben, krystallinischen Niederschlag von $PtCl_4 . 2KCl$ hervor. Bringt man eine Kaliumverbindung in die Flamme einer Spiritus- oder Gaslampe, so färbt sich die Flamme violett. Das Spectrum der Flamme ist durch zwei helle Linien, eine rothe und eine violette charakterisirt (vergl. Spectralanalyse).

Rubidium und Caesium.

Rb = 85,2 Cs = 132,7.

Rubidium und Caesium sind die vollen Analoga des Kaliums (vgl. S. 302). Sie wurden 1860 von Bunsen und Kirchhoff vermittelst der Spectralanalyse entdeckt. Obgleich nur in sehr geringen Mengen vorkommend, sind dieselben doch in der Natur sehr verbreitet und be-

gleiten häufig das Kalium in vielen Mineralquellen, Salzsoolen und in der Pflanzenasche. Das Mineral Lepidolith enthält 0,5% Rubidium; in dem sehr seltenen Pollux, einem Silicat von Aluminium und Caesium, sind gegen 30% Caesiumoxyd enthalten. Das Spectrum des Rubidiums zeichnet sich durch zwei nebeneinanderliegende rothe und zwei violette Linien aus, das des Caesium durch zwei sehr scharfe blaue Linien — daher auch die Benennungen dieser Elemente.

Mit Platinchlorid bilden Rubidium und Caesium Doppelchloride ($PtCl_4.2RbCl$), welche noch schwerer löslich sind, als das Kaliumplatinchlorid und daher zur Trennung dieser Elemente von Kalium dienen. In freiem Zustande können sie durch Zersetzung der geschmolzenen Chloride vermittelst des galvanischen Stromes abgeschieden werden. Das Rubidium wird ebenfalls durch Glühen seines Carbonats mit Kohle erhalten. Das metallische Rubidium ist von silberweisser Farbe, mit einem Stich in's Gelbliche; sein Dampf ist grünlich blau. Das Caesium ist nur mit Quecksilber legirt erhalten worden.

Natrium.

$Na = 22{,}99.$

Das Natrium ist in der Natur sehr verbreitet, namentlich als Chlornatrium im Meerwasser und als Steinsalz; ferner findet es sich in vielen Silicaten. Das metallische Natrium wurde 1807 von Davy durch Einwirkung eines starken galvanischen Stromes auf geschmolzenes Natriumhydroxyd erhalten. Gegenwärtig wird es, ähnlich dem Kalium, im Grossen durch Glühen eines Gemenges von Natriumcarbonat und Kohle in eisernen Retorten gewonnen:

$$CO_3Na_2 + 2C = 2Na + 3CO.$$

Die entwickelten Natriumdämpfe werden in flachen eisernen Vorlagen eigener Construction condensirt, und das verflüssigte Natrium unter Steinöl aufgefangen.

Das Natrium ist seinen äusseren Eigenschaften nach dem Kalium sehr ähnlich. Es schmilzt bei 95,6°, destillirt in der Rothgluth und verwandelt sich in einen farblosen Dampf, welcher an der Luft mit gelber Farbe brennt. Es oxydirt sich leicht an der Luft und zersetzt Wasser schon in der Kälte, obgleich weniger energisch als Kalium. Wirft man ein Stückchen Natrium auf Wasser, so schwimmt es mit rotirender Bewegung auf der Oberfläche; der entwickelte Wasserstoff wird jedoch nicht entzündet. Verhindert man aber die Bewegung des Natriums, indem man es auf einer Stelle festhält, so erreicht die durch

die Reaction freiwerdende Wärme die Entzündungstemperatur des Wasserstoffs und es tritt, wie beim Kalium, eine Flamme auf.

Das **Natriumoxyd** Na_2O und das **Natriumsuboxyd** Na_4O sind den entsprechenden Kaliumverbindungen sehr ähnlich, das **Hyperoxyd** aber ist etwas verschieden. Es wird durch Verbrennen von Natrium in einem Sauerstoffstrom erhalten und besitzt die Formel Na_2O_2. Beim Erhitzen absorbirt es Joddämpfe und bildet die Verbindung Na_2OJ_2 ($Na_2O_2 + J_2 = Na_2OJ_2 + O$), welche in Wasser löslich ist, durch Säuren aber in freies Jod und Natriumsalz zersetzt wird. Es spricht diese Verbindung, wie auch einige andere, für eine Mehrwerthigkeit des Natriums.

Beim Erhitzen mit Wasserstoff wird das Natriumoxyd, ähnlich dem Kaliumoxyd (S. 306), zersetzt, unter Ausscheidung von metallischem Natrium und Bildung von Natriumhydroxyd, da die Bildungswärme des letzteren grösser ist als die des Natriumoxydes (s. S. 302). In analoger Weise wird das Natriumoxyd beim Erhitzen auf 290—310⁰, durch Kohlenoxyd zerlegt:

$$2Na_2O + CO = CO_3Na_2 + Na_2.$$

Auch in diesem Falle erklärt sich das Stattfinden der Reaction daraus, dass die Bildungswärme des Natriumcarbonates (271,2 C.) grösser ist als diejenige von $2Na_2O$ (2.100,2 C.) und CO (30,1 C.). Mit Kohlendioxyd CO_2 verbindet sich Na_2O bei etwa 400^0 unter Erglühen zu Natriumcarbonat: $(Na_2O, CO_2) = 74,1$ C.

Natriumhydroxyd NaOH, Natriumhydrat oder Aetznatron, wird, ähnlich dem Kaliumhydroxyd, durch Kochen einer Lösung von Natriumcarbonat mit Calciumhydroxyd erhalten:

$$CO_3Na_2 + Ca(OH)_2 = CO_3Ca + 2NaOH.$$

Man gewinnt es ebenfalls direct bei der Sodafabrikation, indem man der Sodaschmelze etwas mehr Kohle zufügt (vgl. Soda). Ferner (nach Löwig) durch Glühen von Natriumcarbonat mit Eisenoxyd, wobei eine Verbindung von Eisenoxyd mit Natriumoxyd $Fe_2O_2.Na_2O$ entsteht, welche durch warmes Wasser in Eisenoxyd und Natriumhydrat zerlegt wird.

Das nach dem Schmelzen erstarrte Natriumhydroxyd bildet eine weisse, strahlig krystallinische Masse und ist dem Aetzkali sehr ähnlich. An der Luft zieht es Wasser an, wird feucht und bedeckt sich, durch Kohlendioxyd-aufnahme, mit einer weissen Schicht von Natriumcarbonat (Aetzkali zerfliesst vollständig, da das gebildete Kaliumcarbonat ebenfalls zerfliesslich ist). Die wässerige Lösung, Natronlauge genannt, gleicht ganz der Kalilauge. Aus der concentrirten Lösung scheiden sich bei 0^0 Krystalle ($NaOH + 3^1/_2H_2O$) aus, welche bei 6^0 schmelzen.

Chlornatrium $NaCl$, Kochsalz, ist in der Natur sehr verbreitet. Es findet sich fast überall im Erdboden und in den natürlichen Wässern; im Meerwasser ist es zu 2,7—3,2 Procent enthalten. Als Steinsalz bildet es in vielen Gegenden mächtige Ablagerungen — so namentlich bei Stassfurt und bei Wieliczka in Galizien.

Aus dem Meerwasser wird das Chlornatrium in warmen Gegenden, an den Küsten des Mittelländischen Meeres, nach folgendem Verfahren gewonnen. Man lässt zur Zeit der Fluth Meerwasser in weite flache Bassins (Salzgärten) fliessen, in denen es unter dem Einflusse der Sonnenwärme verdunstet; die Gewinnung beschränkt sich daher auf die warme Jahreszeit. Nach genügender Concentrirung scheidet sich zuerst fast reines Chlornatrium aus, das gesondert gesammelt wird. Später krystallisirt ein Gemenge von Chlornatrium und Magnesiumsulfat, zuletzt Chlorkalium, Chlormagnesium und einige andere Salze (darunter KJ und KBr), deren Trennung in einigen Gegenden einen besonderen Industriezweig bildet. In kalten Gegenden, wie in Norwegen und am Weissen Meer, benutzt man zur Salzgewinnung aus dem Meerwasser die Winterkälte. Beim Frieren des Meerwassers, wie auch anderer Lösungen, scheidet sich nämlich fast reines Eis aus; die angereicherte Chlornatriumlösung wird dann versotten.

Die Steinsalzgewinnung wird entweder hüttenmännisch in Schachten betrieben, oder aber, wenn die Lager weniger mächtig und mit anderen Gesteinsarten durchmengt sind, vermittelst eines Auslaugungsprocesses bewerkstelligt. Man treibt dazu Bohrlöcher in die Erde und lässt in dieselben, oder auch in schon gebildete Höhlungen, Wasser fliessen. Wenn das Wasser sich mit Chlornatrium gesättigt hat, wird es durch Pumpen an die Erdoberfläche gefördert und die Salzsoole dann weiter verarbeitet. In vielen Gegenden, namentlich in Reichenhall in Bayern, fliessen aus der Erde mehr oder weniger gesättigte natürliche Salz- oder Soolquellen. Die Concentrirung der nicht gesättigten Soolen geschieht anfangs auf den sogenannten Gradirhäusern. Es sind das lange, aus Balken aufgeführte Gerüste, welche mit Dornenreisig gefüllt sind. Lässt man auf diese die Salzsoole fliessen, so verbreitet sie sich auf dem Reisig und verdunstet beim Herunterfliessen; die angereicherte Soole sammelt sich in darunterliegende Bassins und wird dann in Flammenöfen eingedampft — Sudsalz.

Das Chlornatrium krystallisirt aus Wasser in durchsichtigen Würfeln, welche bei langsamer Ausscheidung sich zu hohlen vierseitigen Pyramiden zusammenlegen. Es schmilzt bei 772^0 und verdampft in der Weissglühhitze. In heissem Wasser ist es nur wenig löslicher als in kaltem; 100 Theile Wasser lösen bei 0^0 36 Theile, bei 100^0 39 Theile Kochsalz. Die gesättigte Lösung enthält daher ungefähr 26 Procent Chlornatrium. Das specif. Gewicht der Krystalle beträgt 2,13. Kühlt man die gesättigte Lösung unter 10^0 ab, so scheiden sich grosse monokline

Tafeln aus, von der Zusammensetzung $NaCl + 2H_2O$, welche bei 0^0 das Wasser verlieren und in Würfel zerfallen.

Das gewöhnliche Kochsalz enthält meistens eine geringe Menge von Magnesiumsalzen, in Folge wovon es an der Luft allmählich zerfliesst; das ganz reine Chlornatrium ist nicht hygroskopisch. Beim Erhitzen verknistern die Krystalle, indem mechanisch eingeschlossenes Wasser entweicht.

Bromnatrium und **Jodnatrium** krystallisiren bei gewöhnlicher Temperatur mit 2 Molecülen Wasser, welches sie bei 30^0 wieder verlieren; bei über 30^0 scheiden sie sich in wasserfreien Würfeln aus. Bromnatrium schmilzt bei 708^0, Jodnatrium bei 628^0; ersteres ist in Alkohol schwer, letzteres leicht löslich.

Natriumchlorat ClO_3Na und **Natriumhyperchlorat** ClO_4Na sind bedeutend leichter in Wasser löslich, als die entsprechenden Kaliumsalze.

Natriumjodat JO_3Na wird ähnlich dem Kaliumjodat erhalten und krystallisirt bei gewöhnlicher Temperatur mit 3 Molecülen Wasser in seideglänzenden Nadeln. Leitet man durch die erwärmte Lösung von Natriumjodat in Natronlauge Chlorgas, so krystallisirt beim Erkalten das Hyperjodat $JO\begin{cases}(ONa)_2\\(OH)_2\end{cases}$ (vgl. S. 195) aus, welches durch Auflösen in Salpetersäure in das normale Salz $JO_4Na + 3H_2O$ übergeführt wird.

Natriumsulfat SO_4Na_2, schwefelsaures Natrium, krystallisirt bei gewöhnlicher Temperatur mit 10 Mol. Krystallwasser und heisst dann Glaubersalz *(Sal mirabile Glauberi)*. Es findet sich in vielen Mineralwässern, und kommt, mit oder ohne Krystallwasser, in grossen Ablagerungen vor — namentlich in Spanien. Man erhält es als Nebenprodukt bei der Gewinnung von Chlornatrium aus Meerwasser und Salzsoole. In grossen Mengen wird es fabrikmässig durch Erhitzen von Chlornatrium mit Schwefelsäure gewonnen:

$$2NaCl + SO_4H_2 = SO_4Na_2 + 2HCl$$

und dient dann zur Darstellung der Soda (Natriumcarbonat).

Ferner wird es, nach dem Verfahren von Hargreaves, durch Leiten von Schwefeldioxyd, Luft und Wasserdampf über stark erhitztes Chlornatrium gewonnen:

$$2NaCl + SO_2 + O + H_2O = SO_4Na_2 + 2HCl.$$

In letzterer Zeit wird das Natriumsulfat auch durch Umsetzung von Chlornatrium mit Magnesiumsulfat in der Winterkälte gegewonnen — ein Verfahren, dass namentlich in Stassfurt, wo grosse Mengen von Magnesiumsulfat (Kieserit) vorkommen, ausgeführt wird:

$$2NaCl + SO_4Mg = MgCl_2 + SO_4Na_2.$$

Das Natriumsulfat krystallisirt bei gewöhnlicher Temperatur

mit 10 Mol. Wasser in grossen, farblosen, monoklinen Prismen, welche an der Luft verwittern und in ein weisses Pulver zerfallen. Erhitzt man das Salz auf 33^0, so schmilzt es in seinem Krystallwasser; beim weiteren Erhitzen verliert es allmählich alles Wasser, wird dann fest und schmilzt wieder in der Rothgluth. Die Löslichkeit des Glaubersalzes ($SO_4Na_2 + 10H_2O$) zeigt folgendes interessante Verhalten: 100 Theile Wasser lösen bei 0^0 12 Theile, bei 18^0 48 Theile, bei 25^0 100 Theile, bei 30^0 200 Theile, bei 33^0 327 Theile des wasserhaltigen Salzes. Bei letzterer Temperatur ist die Löslichkeit am grössten; bei weiterer Zunahme der Temperatur nimmt sie allmählich ab: bei 50^0 lösen 100 Theile Wasser nur noch 263 Theile, bei 100^0 238 Theile des Salzes. Während gewöhnlich die Löslichkeit mit der Temperatur zunimmt, zeigt somit das Glaubersalz ein abweichendes Verhalten. Es erklärt sich dies daraus, dass das Hydrat $SO_4Na_2 + 10H_2O$ selbst in wässeriger Lösung über 33^0 sich in Wasser und das Salz $SO_4Na_2 + H_2O$ zersetzt, welches in Wasser weniger löslich ist. Die Zersetzung findet aber nicht auf einmal, sondern nur allmählich, mit steigender Temperatur statt, weshalb auch die Menge des gelösten Salzes allmählich abnimmt. Es liegt somit hier der Fall einer Dissociation in wässeriger Lösung vor (vgl. S. 207). Die bei 33^0 gesättigte Lösung trübt sich beim Erhitzen und scheidet einen Theil des gelösten Salzes im wasserfreien Zustande in Gestalt kleiner rhombischer Octaëder aus.

Die Lösung des Glaubersalzes zeigt noch folgendes interessante Verhalten. Lässt man die bei 33^0 gesättigte Lösung bis zur gewöhnlichen Temperatur und selbst niedriger erkalten, so findet nicht die geringste Krystallausscheidung statt, obgleich das Salz bei niedrigeren Temperaturen bedeutend weniger löslich ist, als bei 33^0. Derartige ü b e r s ä t t i g t e L ö s u n g e n bilden auch viele anderen Salze, obgleich weniger auffällig als das Glaubersalz. Man kann die übersättigte Lösung des Glaubersalzes schwenken und schütteln, ohne dass Krystallisation erfolgt. Wenn man aber in die Lösung einen Glasstab oder einen anderen festen Körper eintaucht, so erstarrt die ganze Masse plötzlich zu einem Krystallbrei von Glaubersalz. Aehnlich wirken auch die in der Luft schwebenden Staubtheilchen; man muss daher, um die übersättigte Lösung zu erhalten, das Gefäss mit einem Kork- oder Baumwollstopfen schliessen. Durch genaue Untersuchungen ist es festgestellt worden, dass die Krystallisation der übersättigten Glaubersalzlösung stets nur durch die Berührung mit schon fertig gebildeten Glaubersalzkrystallen hervorgerufen wird. Dieselben müssen daher überall in der Luft vorhanden sein, weil nur an der Luft gelegene und nicht gereinigte feste Körper die Krystallisation bewirken. Es wird daher die Bildung eines Glaubersalzkrystalles stets nur durch die Vorherexistenz

eines gleichen Krystalles bedingt, — ähnlich wie die Erzeugung von Zellen nur durch Zellen bewirkt wird.

Bei der Krystallisation der übersättigten Glaubersalzlösung wird eine bedeutende Wärmemenge frei, findet daher Erwärmung der Masse statt. Es beruht dies darauf, dass die latente Wärme aller Körper im flüssigen Zustande grösser ist, als im festen. Bei 10^0 scheiden sich zuweilen aus der übersättigten Glaubersalzlösung durchsichtige Krystalle $SO_4Na_2 + 7H_2O$ aus. An der Luft und in Berührung mit festen Körpern zerfallen diese Krystalle in wasserfreies Natriumsulfat und in Glaubersalz.

Das Glaubersalz wird in der Medicin als abführendes Mittel gebraucht (*Natron sulfuricum*) und findet auch in der Technik eine ausgedehnte Verwendung, namentlich zur Glasbereitung und zur Darstellung von Soda.

Das primäre oder saure Natriumsulfat SO_4NaH, saures schwefelsaures Natrium, wird durch Einwirkung von Schwefelsäure auf das neutrale Salz oder auf Chlornatrium erhalten ($NaCl + SO_4H_2 = SO_4NaH + HCl$). Es krystallisirt bei gewöhnlicher Temperatur mit 1 Mol. Wasser und verhält sich dem Kaliumsalz ganz ähnlich.

Die Natriumsalze der schwefligen Säure werden durch Einleiten von Schwefeldioxyd in die Lösungen von Natriumhydroxyd oder Natriumcarbonat erhalten. Das **secundäre Sulfit** SO_3Na_2 krystallisirt bei gewöhnlicher Temperatur mit $7H_2O$; bei Anwesenheit von Natriumhydroxyd, oder beim Erwärmen der Lösung scheidet es sich wasserfrei aus. Das **primäre Sulfit** SO_3NaH bildet kleine leicht lösliche Prismen, giebt an der Luft Schwefeldioxyd ab und oxydirt sich zu Natriumsulfat.

Natriumhyposulfit $S_2O_3Na_2$, **Natriumthiosulfat**, unterschwefligsaures Natrium (s. Seite 213) wird durch Kochen der wässerigen Lösung von neutralem Natriumsulfit mit Schwefelblumen dargestellt:

$$SO_3Na_2 + S = S_2O_3Na_2.$$

Es krystallisirt mit $5H_2O$ in grossen monoklinen Prismen, löst sich sehr leicht in Wasser und ist an der Luft etwas zerfliesslich. Bei 56^0 schmilzt es im Krystallwasser, verliert bis 100^0 alles Wasser und zersetzt sich beim weitern Erhitzen in SO_4Na_2 und Na_2S_5. Erhitzt man das trockene Salz an der Luft, so verbrennt das Polysulfid mit bläulicher Flamme. Die wässrige Lösung wird durch Säuren unter Ausscheidung von Schwefeldioxyd und Schwefel zersetzt:

$$S_2O_3Na_2 + 2HCl = 2NaCl + SO_2 + S + H_2O.$$

Aehnlich dem Natriumsulfat, vermag es leicht übersättigte Lösungen zu bilden. Das Natriumhyposulfit dient als stark redu-

cirendes Mittel; Chlor, Brom und Jod führt es in die entsprechenden Haloidsalze über (s. S. 214):

$$2S_2O_3Na_2 + J_2 = \underset{\text{Tetrathionsaures Natrium.}}{S_4O_6Na_2} + 2NaJ$$

Die Lösung von Jod wird daher durch Natriumhyposulfit sogleich entfärbt. Chlor wirkt etwas anders; es bilden sich Chlornatrium und Schwefelsäure. Auf dieser Reaction beruht auch die Anwendung des Natriumhyposulfits als Antichlor bei der Chlorbleiche, um das überschüssige Chlor, welches auf die Gewebe zerstörend einwirken würde, zu entfernen. In Folge seiner Eigenschaft, die Halogenverbindungen des Silbers zu lösen, findet es ebenfalls in der Photographie Anwendung.

Natriumcarbonat oder **Soda** CO_3Na_2, kohlensaures Natrium. Dieses für die Technik ausserordentlich wichtige Salz kommt vielfach in der Natur vor. In einigen Gegenden, wie in Ungarn, in Afrika, wittert es aus dem Erdboden aus und findet sich auch in den sogenannten Natronseen (in Egypten, an den Küsten des kaspischen Meeres). Ferner ist es in der Asche vieler Meerespflanzen, namentlich der Algen und Tange und in der der Salzpflanzen enthalten. Diese Pflanzen assimiliren aus dem Boden namentlich Natriumsalze, während die Landpflanzen Kaliumsalze aufnehmen und daher in der Asche Pottasche enthalten (S. 311). Die Asche der Meerespflanzen (in der Normandie Varec, in England Kelp genannt) diente früher als Hauptmaterial zur Sodagewinnung. Gegenwärtig wird aber die Soda fast ausschliesslich in grossen Mengen aus Chlornatrium dargestellt, nach einem Verfahren, welches 1808 von Leblanc erfunden wurde.

Nach dem Leblanc'schen Verfahren wird zunächst Chlornatrium durch Erhitzen mit Schwefelsäure in Natriumsulfat verwandelt (Seite 318). Das trockene Natriumsulfat wird dann mit Kohle und Kreide (Calciumcarbonat) gemengt und in Flammenöfen geglüht. Bei der hierbei stattfindenden Reaction lassen sich zwei Hauptphasen unterscheiden. Zuerst reducirt die Kohle das Natriumsulfat:

$$SO_4Na_2 + 2C = Na_2S + 2CO_2.$$

Das entstandene Natriumsulfit wirkt dann auf das Calciumcarbonat ein und bildet Schwefelcalcium und Natriumcarbonat:

$$Na_2S + CO_3Ca = CaS + CO_3Na_2.$$

Zugleich wird durch die hohe Temperatur ein Theil des Calciumcarbonats in Calciumoxyd und Kohlendioxyd zersetzt, welches mit glühender Kohle Kohlenoxyd bildet; das Auftreten

von Kohlenoxyd, welches mit bläulicher Flamme brennt, bezeichnet das Ende der Einwirkung. Als Hauptprodukte erhält man daher in der Sodaschmelze Natriumcarbonat, Schwefelcalcium und Calciumoxyd; ausserdem noch verschiedene andere Schwefelsalze in geringer Menge. Die Schmelze wird sodann mit kaltem Wasser ausgelaugt; das Natriumcarbonat löst sich auf und es hinterbleibt eine in Wasser unlösliche Verbindung von Calciumsulfid mit Calciumoxyd ($CaO.2CaS$) — der Sodarückstand. Durch Verdampfen der Lösung und Glühen des Rückstandes erhält man die verkäufliche rohe calcinirte Soda, welche verschiedene Beimengungen, darunter Natriumhydroxyd, enthält. Letzteres bildet sich durch Einwirkung von überschüssiger Kohle auf Natriumcarbonat: $CO_3Na_2 + C = Na_2O + 2CO$. Indem man absichtlich der Schmelze mehr Kohle zusetzt, gewinnt man neben Natriumcarbonat auch Natriumhydroxyd. Zur Reinigung der rohen Soda wird sie aus Wasser umkrystallisirt; es scheiden sich grosse, durchsichtige Krystalle $CO_3Na_2 + 10H_2O$ aus — krystallisirte Soda; in der Lösung hinterbleibt Natriumhydroxyd.

Beträchtliche Mengen Soda werden auch aus dem Mineral Kryolith gewonnen, einer Verbindung von Fluoraluminium mit Fluornatrium $AlFl_3.3NaFl$, welche in Island in grossen Ablagerungen vorkommt. Der gepulverte Kryolith wird mit gebranntem Kalk geglüht: es bilden sich unlösliches Fluorcalcium und eine in Wasser leicht lösliche Verbindung von Aluminiumoxyd mit Natriumoxyd, welche Natriumaluminat genannt wird (vgl. Aluminium):

$$2(AlFl_3.3NaFl) + 6CaO = 6CaFl_2 + Al_2O_3.3Na_2O.$$

Die Masse wird mit Wasser ausgelaugt und durch die Lösung Kohlendioxyd geleitet, wobei Aluminiumhydroxyd gefällt wird und Natriumcarbonat in Lösung übergeht:

$$Al_2O_3.3Na_2O + 3H_2O + 3CO_2 = Al_2(OH)_6 + 3CO_3Na_2.$$

Gegenwärtig hat in Deutschland die Fabrikation von Soda und Thonerde aus Kryolith ganz aufgehört; letzteres wird fast ausschliesslich zur Darstellung von Milchglas verwandt.

In neuester Zeit gewinnt ein drittes Verfahren zur Sodabereitung immer weitere Ausdehnung. Es beruht auf der Umsetzung einer Lösung von Chlornatrium mit primärem Ammoniumcarbonat beim Erhitzen unter Druck:

$$NaCl + CO_3(NH_4)H = CO_3NaH + NH_4Cl.$$

Das in Wasser schwer lösliche primäre Natriumcarbonat scheidet sich aus der Lösung aus und wird durch Erhitzen in secundäres Natriumcarbonat verwandelt. Das Chlorammonium bleibt gelöst und kann vermittelst Calciumcarbonat wieder in Ammoniumcarbonat übergeführt werden. Auf diese Weise genügt ein und

dieselbe Menge Ammoniumcarbonat zur Ueberführung einer unbegrenzten Menge von Chlornatrium in Soda. Die technischen Schwierigkeiten, welche anfangs der Ausbreitung dieses, in chemischer Beziehung so einfachen Processes sich entgegenstellten, sind jetzt völlig überwunden, und wird gegenwärtig schon fast die Hälfte aller in Europa fabricirten Soda nach diesem sogenannten Ammoniaksodaprocess dargestellt (Solvay-Soda). Der völligen Verdrängung des Leblanc'schen Verfahren durch denselben steht entgegen, dass es bisher nicht möglich war, zugleich das Chlor des Chlornatriums in einer verwerthbaren Form zu gewinnen.

Das Natriumcarbonat krystallisirt bei gewöhnlicher Temperatur mit 10 Mol. Wasser ($CO_3Na_2 + 10H_2O$) in grossen monoklinen Prismen, welche an der Luft verwittern und in ein weisses Pulver zerfallen. Es schmilzt bei 50^0 in seinem Krystallwasser und scheidet beim weiteren Erhitzen ein pulverförmiges Hydrat $CO_3Na_2 + 2H_2O$ aus, welches in trockener Luft 1 Mol. H_2O und bei 100^0 alles Wasser verliert. Bei 30—50^0 krystallisiren aus der wässerigen Lösung rhombische Prismen von der Zusammensetzung $CO_3Na_2 + 7H_2O$. Das wasserfreie Salz absorbirt an der Luft Wasser, ohne aber zu zerfliessen. In der Rothglühhitze schmilzt es und verflüchtigt sich etwas bei sehr hoher Temperatur. 100 Theile Wasser lösen bei 0^0 15 Theile, bei 38^0 138 Theile des trockenen Salzes. Bei höheren Temperaturen ist die Löslichkeit eine geringere, was, wie beim Natriumsulfat, durch die Bildung weniger löslicher niederer Hydrate bedingt wird. Das Natriumcarbonat besitzt stark alkalische Reaction; Säuren scheiden aus ihm Kohlendioxydgas aus.

Das **primäre Natriumcarbonat** CO_3NaH, gewöhnlich doppelt kohlensaures Natron oder *Natron bicarbonicum* genannt, entsteht durch Einwirkung von Kohlendioxyd auf das wasserhaltige secundäre Natriumcarbonat:

$$CO_3Na_2 + CO_2 + H_2O = 2CO_3NaH.$$

Es krystallisirt ohne Wasser in kleinen monoklinen Tafeln, löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in 10—11 Theilen Wasser und besitzt schwach alkalische Reaction. Beim Erhitzen und beim Kochen der Lösung geht es unter Ausscheidung von Kohlendioxyd in das secundäre Carbonat über. Das trockene Salz wird schon unter 100^0 rasch zersetzt. Beim raschen Eindampfen der Lösung scheiden sich kleine monokline Prismen des sogenannten anderthalbfach-kohlensauren Natriums $C_3O_8Na_4 + 3H_2O$ oder

$Na_4H_2(CO_3)_3 + 2H_2O$ aus, welches sich auch in den Natronseen Ungarns und Egyptens absetzt — Trona oder Urao genannt.

Natriumnitrat NO_3Na, salpetersaures Natrium, Chilisalpeter, kommt in grossen Ablagerungen in Peru vor. Es krystallisirt in Rhomboëdern, die dem Würfel nahe stehen, und heisst daher auch cubischer Salpeter. Schmilzt gegen 318^0. In Wasser ist es etwas leichter löslich, als der Kalisalpeter. An der Luft zieht es Feuchtigkeit an und ist daher zur Schiesspulverbereitung nicht geeignet. Im Uebrigen verhält es sich dem Kaliumnitrat ganz ähnlich. Es dient hauptsächlich zur Darstellung von Salpetersäure und namentlich von Kalisalpeter (Seite 310).

Natriumphosphate. Die Natriumsalze der Phosphorsäure sind weniger löslich und krystallisiren besser als die Kaliumsalze. Das Trinatriumphosphat PO_4Na_3 wird durch Sättigen von 1 Mol. Phosphorsäure mit 3 Mol. Natriumhydroxyd erhalten und krystallisirt mit 12 Mol. Wasser in sechsseitigen Prismen. Es reagirt stark alkalisch, absorbirt an der Luft Kohlendioxyd und verwandelt sich in das secundäre Salz.

Dinatriumphosphat PO_4Na_2H ist von den Natriumphosphaten das beständigste und wird daher gewöhnlich im Laboratorium gebraucht (Natron phosphoricum). Man gewinnt es durch Sättigen von Phosphorsäure mit Natronlauge bis zur schwach alkalischen Reaction, oder, im Grossen, durch Zersetzung von Knochenasche (Tricalciumphosphat) mit der entsprechenden Menge Schwefelsäure und Fällen des Kalks aus dem Dicalciumphosphat mit Soda. Es krystallisirt bei gewöhnlicher Temperatur mit $12H_2O$ in grossen monoklinen Prismen, welche an der Luft schnell verwittern. Aus über 30^0 warmen Lösungen scheidet es sich mit $7H_2O$ in nicht verwitternden Krystallen aus. Es löst sich in 4—5 Theilen Wasser und zeigt schwach alkalische Reaction. Die Lösung absorbirt reichlich Kohlendioxyd, ohne sich aber dadurch zu verändern. Beim Erhitzen verliert es Wasser, schmilzt gegen 300^0 und verwandelt sich in Natriumpyrophosphat $P_2O_7Na_4$, das mit $10H_2O$ krystallisirt, und beim Kochen mit Salpetersäure in primäres Natriumphosphat übergeht.

Das primäre oder Mononatriumphosphat PO_4NaH_2 krystallisirt mit 1 Mol. Wasser und zeigt saure Reaction. Bei 100^0 verliert es sein Krystallwasser und geht bei 200^0 in Dinatriumpyrophosphat $P_2O_7Na_2H_2$ über, welches bei 240^0 Natriummetaphosphat PO_3Na bildet: $P_2O_7Na_2H_2 = 2PO_3Na + H_2O$. Je nach den Bedingungen des Schmelzens und Abkühlens erhält man verschiedene Modificationen des Natriummetaphosphats, welche

wahrscheinlich polymer sind, entsprechend den Formeln $P_2O_6Na_2$, $P_3O_9Na_3$ etc. Schmilzt man Natriummetaphosphat mit Metalloxyden, so lösen sich letztere auf und es entstehen Salze der Orthophosphorsäure, z. B.:

$$PO_3Na + CaO = PO_4NaCa.$$

Man erhält so mit verschiedenen Metallen charakteristisch gefärbte Gläser (Phosphorsalzperlen), welche bei Löthrohrversuchen zur Nachweisung der resp. Metalle dienen.

Die Salze der Arsensäure sind denen der Phosphorsäure ganz analog. Von den antimonsauren Salzen sei das Dinatriumpyroantimoniat $Sb_2O_7Na_2H_2 + 6H_2O$ erwähnt, welches in kaltem Wasser unlöslich ist und daher aus löslichen Natriumsalzen durch Zusatz von Dikalium-pyroantimoniat gefällt wird.

Natriumborat, borsaures Natrium. Die normalen Salze der Borsäure $B(OH)_3$ und Metaborsäure $BO.OH$ (vgl. Seite 265) sind wenig beständig. Die gewöhnlichen Borate der Alkalimetalle leiten sich von einer Tetraborsäure $B_4O_7H_2$ ab, welche durch Condensation von 4 Molecülen der normalen Borsäure entsteht:

$$4B(OH)_3 — 5H_2O = B_4O_7H_2.$$

Das wichtigste unter diesen Salzen ist der Borax, welcher bei gewöhnlicher Temperatur mit 10 Mol. Wasser in grossen monoklinen Prismen krystallisirt: $B_4O_7Na_2 + 10H_2O$. Der Borax kommt natürlich in einigen Seen Thibets vor, von wo er früher unter dem Namen Tinkal importirt wurde. Gegenwärtig stellt man ihn künstlich durch Kochen oder Schmelzen von Borsäure mit Natriumcarbonat dar. Die Krystalle lösen sich bei gewöhnlicher Temperatur in 14 Theilen, bei 100^0 in $^1/_2$ Theil Wasser; die Lösung besitzt schwach alkalische Reaction. Aus der auf 70^0 erwärmten Lösung scheiden sich rhomboëdrische Krystalle aus, von der Zusammensetzung $B_4O_7Na_2 + 5H_2O$ — früher octaëdrischer Borax genannt. Beim Erhitzen blähen sich beide Salze stark auf, verlieren Wasser und bilden eine weisse poröse Masse (gebrannter Borax), welche bei 561^0 zu einer durchsichtigen glasartigen Masse $B_4O_7Na_2$ schmilzt. Dieselbe löst beim Schmelzen viele Metalloxyde und bildet mit ihnen durchsichtige Gläser (Boraxperlen), welche häufig charakteristische Färbungen besitzen; so geben Kupfersalze ein blaues, Chromoxydsalze ein grünes Glas. Es dient daher das Boraxglas bei Löthrohrversuchen zur Nachweisung einiger Metalle. Auf derselben Eigenschaft Metalloxyde aufzulösen, beruht ebenfalls die Anwendung des Borax zum Zusammenschmelzen und Löthen von Metallen.

Natriumsilicat, Natron-Wasserglas, ist dem Kaliumsilicat

ganz ähnlich und wird am einfachsten durch Schmelzen von Quarzsand mit Natriumsulfat und Kohle erhalten.

Die Schwefelverbindungen des Natriums sind ebenfalls denen des Kaliums ganz analog.

Erkennung der Natriumverbindungen. Fast alle Natriumsalze sind in Wasser leicht löslich, mit Ausnahme des Natriumpyroantimoniats $Sb_2O_7Na_2H_2$; dasselbe wird aus Lösungen der Natriumsalze durch Kaliumpyroantimoniat gefällt und kann daher zur Nachweisung von Natriumsalzen dienen. Bringt man Natriumverbindungen in die farblose Gasflamme, so wird dieselbe intensiv gelb gefärbt. Das Spectrum der Natriumflamme ist durch eine sehr helle gelbe Linie charakterisirt, welche bei starker Vergrösserung sich in zwei Linien spaltet (vgl. Spectralanalyse).

Lithium.

Li = 7,0.

Das Lithium kommt in der Natur nur in sehr geringer Menge vor, ist aber ziemlich verbreitet und findet sich in einigen Mineralquellen und in vielen Pflanzenaschen, namentlich in der des Tabaks und der Runkelrübe. Als zusammengesetztes Silicat kommt es im Lepidolith oder Lithionglimmer vor, als Phosphat (mit Eisen und Mangan) im Triphyllin.

Das metallische Lithium wird aus dem Chlorlithium mittelst des galvanischen Stromes abgeschieden und stellt ein weiches, silberweisses Metall vor, welches Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt. Sein specif. Gewicht beträgt 0,59; es ist das leichteste von allen Metallen, welches selbst auf Steinöl schwimmt. Es schmilzt bei 180^0 und brennt, an der Luft erhitzt, mit intensivem weissem Licht.

Die Salze des Lithiums sind denen des Natriums ähnlich, nähern sich aber schon denen des Magnesiums (vgl. Seite 302). **Chlorlithium** LiCl krystallisirt bei gewöhnlicher Temperatur wasserfrei in regulären Octaëdern, unter 10^0 aber mit 2 Mol. Wasser; es zerfliesst an der Luft.

Lithiumphosphat $PO_4Li_3 + {}^1/_2H_2O$ und **Lithiumcarbonat** CO_3Li_2 sind in Wasser schwer löslich und werden daher aus den Lösungen der Lithiumsalze durch Natriumphosphat, resp. Natrium-

carbonat gefällt. Bei starker Glühhitze verliert das Carbonat etwas Kohlendioxyd. Nach diesen beiden Salzen nähert sich das Lithium den Metallen der zweiten Gruppe (vgl. Seite 302). Die Lithiumverbindungen färben die Flamme carmoisinroth; das Spectrum derselben zeigt eine intensive rothe Linie.

Ammoniumverbindungen.

Wir sahen (S. 133), dass das Ammoniak sich direct mit den Säuren zu salzartigen Verbindungen vereinigt, welche den Metallsalzen, speciell den Kaliumsalzen, sehr ähnlich, und mit letzteren meistens auch isomorph sind. Die einwerthige Gruppe NH_4, welche in diesen Verbindungen die Rolle eines Metalles spielt, heisst Ammonium, und die Ammoniakverbindungen werden Ammoniumverbindungen genannt. Der metallische Charakter der Gruppe NH_4 wird durch die Existenz des Ammoniumamalgames bestätigt, welches seinem äusseren Aussehen nach dem Natrium- und Kaliumamalgam sehr ähnlich ist. Man erhält das Ammoniumamalgam durch Einwirkung eines galvanischen Stromes auf Chlorammonium NH_4Cl, indem man die negative Platinelectrode in die in einem Salmiakstück gemachte Vertiefung taucht, welche mit Quecksilber gefüllt ist. Es scheidet sich dann, ganz wie bei der Zersetzung des Chlorkaliums oder Chlornatriums, am negativen Pol das Metall — das Ammonium aus, welches mit dem Quecksilber ein Amalgam bildet. Man erhält das Amalgam auch, wenn man Natriumamalgam mit einer concentrirten Lösung von Chlorammonium übergiesst:

$$\underset{\text{Natriumamalgam}}{(Hg + Na)} \text{ und } NH_4Cl \text{ geben } \underset{\text{Ammoniumamalgam.}}{(Hg + NH_4)} \text{ und } NaCl$$

Das Ammoniumamalgam bildet eine sehr voluminöse Masse von metallischem Aussehen. Es ist sehr unbeständig und zersetzt sich schnell in Quecksilber, Ammoniak und Wasserstoff.

Indem es sich in Wasser löst, bildet das Ammoniak eine stark alkalische Lösung; es liegen jedoch keine Anhaltspunkte vor, in der Lösung die Existenz von Ammoniumhydroxyd ($NH_4.OH$) anzunehmen. Dagegen existiren organische Derivate des Ammoniumhydroxyds, in welchen der Wasserstoff des Ammoniums durch Kohlenwasserstoffgruppen ersetzt ist, so z. B. Tetramethyl-ammoniumhydroxyd $N(CH_3)_4.OH$. Es sind das dicke Flüssigkeiten, von

stark alkalischer Reaction, welche dem Kalium- und Natriumhydroxyd sehr ähnlich sind.

Chlorammonium NH_4Cl, Salmiak, findet sich zuweilen in vulkanischen Gegenden, und wurde früher durch trockene Destillation von Kameelmist gewonnen *(Sal ammoniacum)*. Gegenwärtig stellt man es fast ausschliesslich durch Sättigen des auf den Gasfabriken erhaltenen Ammoniakwassers mit Salzsäure dar. Die Lösung wird zur Trockne verdampft und der Rückstand in eisernen Gefässen erhitzt, wobei der Salmiak als compacte faserige Masse sublimirt. Er löst sich in 2,7 Theilen kalten und in 1 Theil siedenden Wassers und krystallisirt aus der Lösung in kleinen, meist federartig gruppirten Octaëdern oder Würfeln, von scharf salzigem Geschmack. Beim Erhitzen sublimirt das Chlorammonium ohne zu schmelzen, wobei es eine Dissociation in NH_3 und HCl erleidet, die sich beim Abkühlen wieder zu Salmiak vereinigen. Die Dissociation ist bei 350^0 vollständig und beträgt dann die Dampfdichte 13,3 ($H = 1$), entsprechend der Dampfdichte eines Gemenges gleicher Molecüle NH_3(8,5) und HCl (18,2). Eine ähnliche Zersetzung erleidet das Chlorammonium beim Kochen seiner Lösung: es entweicht Ammoniak und die Lösung enthält etwas freie Salzsäure.

Ammoniumsulfat $SO_4(NH_4)_2$, schwefelsaures Ammonium, wird durch Sättigen des Ammoniakwassers der Gasfabriken mit Schwefelsäure gewonnen. Es krystallisirt ohne Wasser in rhombischen Prismen, die in 2 Theilen kalten und in 1 Theil heissen Wassers löslich sind. Es schmilzt bei 140^0 und zersetzt sich bei weiterem Erhitzen in Ammoniak, Stickstoff, Wasser und Ammoniumsulfit.

Ammoniumnitrat $NO_3.NH_4$, salpetersaures Ammonium, ist mit Kaliumnitrat isomorph und zerfliesst an der Luft. Beim Erhitzen schmilzt es bei 159^0 und zersetzt sich dann gegen 186^0 in Stickstoffoxydul und Wasser (Seite 228).

Ammoniumnitrit $NO_2.NH_4$, salpetrigsaures Ammonium, findet sich in geringer Menge in der Luft, und bildet sich bei der Einwirkung electrischer Funken auf feuchte Luft und bei der Oxydation des Phosphors an der Luft. Man gewinnt es durch Sättigen von wässerigem Ammoniak mit salpetriger Säure, — in ganz reinem Zustande, durch Zersetzen von Silber- oder Bleinitrit mit Chlorammonium. Beim Erhitzen zersetzt es sich in Stickstoff und Wasser (Seite 119).

Die Zersetzung des Ammoniumnitrites und Ammoniumnitrates in Wasser und Stickstoff, resp. Stickstoffoxydul sind beides exothermische Reactionen, welche unter Wärmeentwickelung vor sich gehen (s. Seite 331):

$$NH_4NO_3 = 2H_2O + N_2O \ldots + 8{,}0 \text{ Cal.}$$
$$(88{,}1 \text{ Cal.}) \quad (2 \times 57{,}2 \text{ Cal.}) \quad (-18{,}3)$$
$$NH_4NO_2 = 2H_2O + N_2 \ldots + 49{,}5 \text{ Cal.}$$
$$(64{,}9) \quad (2 \times 57{,}2)$$

In Folge dessen sind diese Zersetzungen keine Dissociationen, sondern erfolgen unabhängig vom Druck der entwickelten Gase und findet keine Rückbildung der Körper aus den Componenten statt (vgl. Seite 305).

Ammoniumcarbonat, kohlensaures Ammonium. Das neutrale oder secundäre Salz $CO_3(NH_4)_2$ scheidet sich als krystallinisches Pulver aus, wenn man durch die concentrirte Lösung des sogenannten anderthalbfach kohlensauren Ammoniums Ammoniakgas leitet. Es scheidet an der Luft Ammoniak aus und verwandelt sich in das primäre oder saure Salz $CO_3(NH_4)H$, welches beim Erhitzen auf 58^0 sich in CO_2, NH_3 und H_2O dissociirt.

Das gewöhnlich im Handel vorkommende, sogenannte anderthalbfach-kohlensaure Ammoniak $(CO_2)_2(NH_3)_3 . H_2O$, welches als eine Verbindung von primärem Ammoniumcarbonat mit carbaminsaurem Ammonium $CO_3(NH_4)H + NH_2.CO_2.NH_4$ (s. organ. Chemie) aufgefasst werden kann, bildet sich bei der Verwesung vieler stickstoffhaltiger Kohlenstoffverbindungen, wie z. B. des Harns, und wurde früher durch trockene Destillation von Knochen, Horn, Klauen und anderen thierischen Substanzen dargestellt (Hirschhornsalz). Gegenwärtig gewinnt man es durch Erhitzen eines Gemenges von Chlorammonium oder Ammoniumsulfat mit Calciumcarbonat. Es sublimirt dann als eine weisse, durchscheinende, harte Masse, welche an der Luft Ammoniak und Kohlendioxyd ausscheidet und in ein weisses Pulver von primärem Ammoniumcarbonat zerfällt.

Das primäre Ammoniumcarbonat $CO_3(NH_4)H$, durch Verwittern der beiden ersten Salze, oder durch Sättigen von Ammoniakwasser mit Kohlendioxyd erhalten, bildet ein weisses geruchloses Pulver, das in Wasser schwerer löslich ist. In wässeriger Lösung verliert es allmählich Kohlendioxyd und verwandelt sich in das secundäre Carbonat.

Ammoniumphosphate. Unter den Ammoniumsalzen der Phosphorsäure ist das wichtigste das secundäre Ammonium-Natrium-Phosphat $PO_4(NH_4)NaH + 4H_2O$, gewöhnlich Phosphorsalz *(sal mikrokosmicum)* genannt. Es findet sich im Guano und im faulenden Harn. Man erhält es durch Krystallisation eines Gemenges von Dinatriumphosphat und Salmiak:

$$PO_4Na_2H + NH_4Cl = PO_4(NH_4)NaH + NaCl.$$

Es bildet grosse, durchsichtige, monokline Krystalle. Beim Erhitzen schmilzt es, scheidet Wasser und Ammoniak aus und bildet ein durchsichtiges Glas von Natriummetaphosphat PO_3Na (vgl. S. 324). Es dient daher das Phosphorsalz bei Löthrohrversuchen zur Nachweisung verschiedener Matalle.

Das tertiäre Ammoniumphosphat $PO_4(NH_4)_3$ scheidet sich beim Mischen concentrirter Lösungen von Phosphorsäure und Ammoniak krystallinisch ab. Beim Trocknen verliert es Ammoniak und geht in das secundäre Salz $PO_4(NH_4)_2H$ über, welches beim Kochen seiner Lösung das primäre Salz $PO_4(NH_4)H_2$ bildet.

Ammoniumsulfid $(NH_4)_2S$, Schwefelammonium, entsteht durch Vereinigung von 1 Volum H_2S mit 2 Vol. NH_3 bei -18^0, und bildet eine weisse krystallinische Masse, welche sich schon bei gewöhnlicher Temperatur in $(NH_4)HS$ und NH_3 dissociirt. In wässeriger Lösung, erhalten durch Versetzen von Ammoniumhydrosulfid-Lösung mit Ammoniak, scheint es ebenfalls in diese Bestandtheile dissociirt zu sein.

Bei höherem Erwärmen wird das Ammoniumsulfid völlig dissociirt (schon bei 45^0):

$$\underset{}{(NH_4)_2S} = \underset{2\ \text{Volum}}{2NH_3} + \underset{1\ \text{Volum.}}{H_2S}$$

Ammoniumhydrosulfid $(NH_4)HS$, Ammoniumsulfhydrat, scheidet sich krystallinisch aus, wenn man in eine alkoholische Ammoniaklösung Schwefelwasserstoff leitet. Beim Erwärmen erleidet es Dissociation, die schon bei 45^0 vollendet ist:

$$(NH_4)SH = \underset{1\ \text{Vol.}}{NH_3} + \underset{1\ \text{Vol.}}{H_2S}$$

In wässeriger Lösung wird es durch Sättigen von wässerigem Ammoniak mit Schwefelwasserstoff erhalten. Die Lösung ist anfangs farblos, färbt sich aber beim Stehen an der Luft gelb, indem durch Einwirkung des Sauerstoffs Ammoniumpolysulfide $(NH_4)_2S_n$ entstehen. Einfacher erhält man das sog. gelbe Schwefelammonium durch Auflösen von Schwefel in der farblosen Lösung des Ammoniumsulfides. Beide Lösungen werden in Laboratorien zu analytischen Zwecken häufig verwendet.

Erkennung der Ammoniumverbindungen. Alle Ammoniumsalze sind flüchtig und zersetzen sich beim Erhitzen. Die Alkalien und andere Basen scheiden aus ihnen Ammoniak aus, welches leicht am Geruch und an der blauen Färbung rothen Lackmuspapiers erkannt werden kann. Platinchlorid bringt in den Lösungen der Ammoniumsalze einen schwerlöslichen, gelben, krystalli-

nischen Niederschlag von Ammoniumchlorplatinat $PtCl_4.2NH_4Cl$ hervor. Durch Weinsäure wird primäres weinsaures Ammonium gefällt.

Die Bildungswärme der wichtigsten Ammoniakverbindungen entspricht folgenden Symbolen:

$(N,H_3) = 11,9$	$(NH_3,Aq) = 8,4$	$(N,H_3,S,H) = 39,0$
$(N,H_4,Cl) = 75,8$	$(N,H_4,Br) = 65,3$	$(N,H_4,J) = 49,3$
$(NH_4Cl,Aq) = -3,8$	$(NH_4,Br,Aq) = -4,3$	$(NH_4J,Aq) = -3,5$
$(N_2,H_8,S,O_4) = 282,1$	$(N.H_4,N,O_3) = 88,1$	$(N,H_4,N,O_2) = 64,9$
$(NH_3,HCl) = 41,9$	$(NH_3,HBr) = 45,0$	$(NH_3,HJ) = 41,4.$

Metalle der Gruppe II.

		Ca 39,9	Sr 87,3	Ba 136,8
Be 9,1	Mg 23,9			
		Zn 64,9	Cd 111,9	Hg 199,8

Die Gruppe II des periodischen Systems der Elemente (s. Tabelle, S. 269) umfasst die vorzugsweise zweiwerthigen Metalle, deren Verbindungen nach der Form MeX_2 zusammengesetzt sind und in ihrem allgemeinen Verhalten manche Aehnlichkeiten ausweisen. Ihre speciellern Beziehungen und Analogien werden näher durch das Gesetz der Periodicität geregelt. Beryllium und Magnesium gehören zu den 2 kleinen Perioden, deren Glieder einander wohl ähnlich sind, aber keine volle Analogie aufweisen. Das Beryllium zeigt daher manche Abweichungen von Magnesium und nähert sich vielen Eigenschaften nach dem Aluminium, ähnlich wie sich Lithium dem Magnesium anschliesst (vgl. S. 302).

Die Metalle Calcium, Strontium und Baryum bilden die zweiten Glieder der drei grossen Perioden, sind unter sich völlig homolog (S. 268) und schliessen sich, ihrem stark basischen Charakter nach, den Alkalimetallen K, Rb und Cs an. Die ihnen correspondirenden Glieder der zweiten Untergruppe: Zink, Cadmium und Quecksilber gehören wesentlich zu den rechten, negativen Seiten der drei grossen Perioden. Sie gehören zu den Schwermetallen (vgl. S. 346), sind viel weniger basisch und gleichen den Erdalkalimetallen fast nur nach ihren Verbindungsformen. In Folge der doppelten Periodicität der 3 grossen Perioden zeigen beide Untergruppen (Ca, Sr, Ba und Zn, Cd, Hg) manche Analogien mit Magnesium und Beryllium.

Gruppe der Erdalkalimetalle.

Calcium. Strontium. Baryum.

Ca = 39,9. Sr = 87,3. Ba = 136,8.

Die Metalle dieser Gruppe werden Erdalkalimetalle genannt, weil ihre Oxyde ihrem Verhalten nach sich einerseits an die Oxyde der Alkalimetalle, andererseits an die eigentlichen Erden (Thonerde — Aluminiumoxyd) anschliessen. Dieselben weisen in ihren Eigenschaften eine ähnliche Gradation auf, wie die Elemente der Kaliumgruppe, und stehen ihre Atomgewichte in einer ganz ähnlichen Beziehung zu einander. Mit Erhöhung des Atomgewichtes und Atomvolums nimmt ihre chemische Energie und ihre Basicität zu. Das Baryum zersetzt Wasser energischer und oxydirt sich leichter, als Strontium und Calcium. Dem entsprechend ist das Baryumhydroxyd eine stärkere Base; es löst sich ziemlich leicht in Wasser, zersetzt sich nicht beim Glühen und absorbirt an der Luft sehr rasch Kohlendioxyd. Auch das Baryumcarbonat ist sehr beständig, schmilzt in der Weissglühhitze und entwickelt nur wenig Kohlendioxyd. Das Calciumhydroxyd ist dagegen viel schwerer in Wasser löslich und zersetzt sich beim Glühen in Wasser und Calciumoxyd; auch das Calciumcarbonat wird beim Glühen in Kohlendioxyd und Calciumoxyd zersetzt. Das Strontium steht seinem ganzen Verhalten nach in der Mitte zwischen Baryum und Calcium. Alle diese Affinitätsverhältnisse finden in der Bildungswärme der entsprechenden Verbindungen vollen Ausdruck (s. S. 357).

Während somit die Erdalkalimetalle im freien Zustande und in ihren Hydroxyden den Alkalimetallen ähnlich sind, unterscheiden sie sich von denselben wesentlich durch die Unlöslichkeit ihrer kohlensauren und phosphorsauren, und noch mehr der schwefelsauren Salze. Das Baryumsulfat ist in Wasser und Säuren nahezu unlöslich, während das Calciumsulfat sich in 400 Theilen Wasser löst; das Strontiumsulfat steht zwischen beiden Salzen in der Mitte.

Die Metalle dieser Gruppe bilden keine flüchtigen Verbindungen und waren ihre specifischen Wärmen nicht bestimmt worden. Da nun die Bestimmung der Dampfdichten der Elemente oder ihrer flüchtigen

Verbindungen, ferner die Feststellung der specifischen Wärme der metallischen Elemente, die beiden einzigen directen Mittel zur Ableitung der wahren Atomgewichte darbieten, so war es zulässig, die Atomgewichte der Elemente der Calciumgruppe gleich ihren Aequivalentgewichten zu setzen (Ca = 19,9, $\overset{I}{Ca}Cl$). Die grosse Analogie aber ihrer Verbindungen mit denen der Metalle der Magnesiumgruppe, namentlich ihr Isomorphismus, sprach mit grosser Wahrscheinlichkeit dafür, dass die Metalle der Calciumgruppe zweiwerthig und die jetzt angenommenen verdoppelten Atomgewichte die wahren seien (vergl. S. 283). Dieser Schluss ist gegenwärtig für das Calcium, durch die experimentelle Bestimmung seiner Wärmecapacität bestätigt worden.

Calcium.

Ca = 39,9.

Das Calcium gehört zu den auf der Erdoberfläche am meisten verbreiteten Elementen. Als Calciumcarbonat (*Kalkstein*, *Marmor*, *Kreide*) und Calciumsulfat (*Gyps*, *Alabaster*) bildet es mächtige Ablagerungen in allen geschichteten Formationen. Als Calciumphosphat bildet es den *Phosphorit*, als Fluorcalcium den *Flussspath*, welche beide in ausgedehnten Lagern vorkommen. Als Silicat findet es sich in den meisten älteren krystallinischen Gebirgsarten.

Das *metallische* Calcium wird durch Electrolyse von geschmolzenem Chlorcalcium erhalten; ferner durch Erhitzen von Jodcalcium mit Natrium, oder von Chlorcalcium mit Natrium und Zink. Obgleich die Affinität des Calciums zum Sauerstoff schwächer ist, als die der Alkalimetalle, so lässt sich das Calciumoxyd (wie auch BaO und SrO) nicht durch Glühen mit Kohle, Eisen oder Natrium reduciren, — was wahrscheinlich durch die Nichtschmelzbarkeit des Calciumoxydes bedingt wird.

Das Calcium ist ein gelbes, glänzendes Metall, vom specif. Gewicht 1,55—1,6. In trockener Luft ist es ziemlich beständig, in feuchter bedeckt es sich mit einer Schicht von Calciumhydroxyd. Wasser zersetzt es ziemlich energisch. Es schmilzt in der Rothglühhitze und verbrennt an der Luft mit hellleuchtendem gelben Licht.

Calciumoxyd CaO, oder *Kalk*, kann in reinem Zustande durch Glühen von Calciumnitrat oder Calciumcarbonat erhalten werden. Im Grossen gewinnt man ihn durch Glühen von gewöhnlichem Kalkstein oder Marmor (CO_3Ca) in Kalköfen (*gebrannter*

Kalk). Er bildet eine grauweisse amorphe Masse, welche selbst bei den höchsten Temperaturen nicht schmelzbar ist. Richtet man auf ein Stück Kalk die Knallgasflamme, so strahlt es ein äusserst intensives weisses Licht aus (Drummond's Kalklicht). An der Luft zieht das Calciumoxyd Wasser und Kohlendioxyd an und verwandelt sich in Calciumcarbonat. Mit Wasser vereinigt sich der gebrannte Kalk unter starker Erhitzung und zerfällt in ein weisses voluminöses Pulver von Calciumhydroxyd $Ca(OH)_2$ — gelöschter Kalk.

Wenn der Kalkstein eine grössere Menge von Thon, Magnesiumcarbonat oder anderer Bestandtheile enthält, so löscht sich der aus ihm gebrannte Kalk nur schwierig und wird magerer Kalk genannt, zum Unterschied vom reinen fetten Kalk, welcher mit Wasser leicht zu einem Pulver zerfällt.

Calciumhydroxyd $Ca(OH)_2$, gelöschter Kalk, bildet ein weisses lockeres Pulver, welches mit Wasser einen dicken Brei giebt — Kalkmilch. Es löst sich nur schwierig in kaltem Wasser (1 Theil in 760 Theilen), aber noch schwieriger in warmem Wasser; die in der Kälte gesättigte Lösung (Kalkwasser) trübt sich daher beim Erwärmen. Die Lösung reagirt stark alkalisch. An der Luft zieht Calciumhydroxyd Kohlensäure an und bildet Calciumcarbonat. In der Rothglühhitze zersetzt es sich in Calciumoxyd und Wasser.

Der gelöschte Kalk dient zur Darstellung des gewöhnlichen Mörtels, eines breiartigen Gemenges von Calciumhydroxyd, Wasser und Quarzsand. Das Erhärten des Mörtels an der Luft beruht hauptsächlich darauf, dass das Calciumhydroxyd sich mit dem Kohlendioxyd der Luft zu Calciumcarbonat verbindet; zugleich bildet sich, durch die Einwirkung des Calciumhydroxyds auf die Kieselerde des Sandes, Calciumsilicat, wodurch die Festigkeit des Mörtels mit der Zeit zunimmt.

Der hydraulische Mörtel oder Cement wird durch gelindes Brennen eines Gemenges von Kalkstein oder Kreide mit Thon (Aluminiumsilicat) und Quarzpulver gewonnen. Rührt man die gepulverte gebrannte Masse mit Wasser an, so erhärtet sie sehr rasch zu einer festen Masse, welche durch Wasser nicht gelöst wird. Einige natürlich vorkommende Kalksteine, welche gegen 20 % Thon enthalten, geben ohne weitere Beimengungen nach dem Brennen hydraulischen Mörtel. Die Zusammensetzung der Cemente ist verschieden, daher auch der Prozess ihrer Erhärtung; derselbe beruht hauptsächlich auf der Bildung von Calcium- und Aluminiumsilicaten.

Calciumhyperoxyd CaO_2 wird als Hydrat in krystallinischen Blättchen gefällt, wenn man zu der Lösung von Baryumhyperoxyd in verdünnter Salzsäure (also zu Wasserstoffhyperoxyd) Kalkwasser hinzufügt. Dasselbe enthält 8 Mol. Wasser, die es an trockener Luft allmählich verliert.

Die Halogenverbindungen des Calciums werden, wie die der anderen Metalle, durch Auflösen des Oxydes oder Carbonates in den Haloidsäuren dargestellt. Sie entstehen ferner durch directe Vereinigung von Calcium mit den Halogenen; Calcium brennt in den Dämpfen von Chlor, Brom und Jod. In der Technik wird das Chlorcalcium häufig als Nebenproduct gewonnen, so bei der Darstellung von Ammoniak.

Calciumchlorid $CaCl_2$, Chlorcalcium, krystallisirt aus der wässerigen Lösung mit 6 Mol. H_2O in grossen, durchsichtigen, sechsseitigen Prismen, die an der Luft zerfliessen. Im luftverdünnten Raum verliert es $4H_2O$. Beim Erhitzen schmilzt es im Krystallwasser, verliert Wasser, wird aber erst über 200^0 ganz wasserfrei und bildet dann eine weisse poröse Masse. Das trockene Salz schmilzt bei 719^0 und erstarrt zu einer krystallinischen Masse, welche sehr energisch Wasser anzieht und daher zum Trocknen von Gasen und Flüssigkeiten benutzt wird. Das trockene Chlorcalcium absorbirt auch Ammoniak und bildet damit die Verbindung $CaCl_2.8NH_3$. Das krystallisirte wasserhaltige Salz löst sich in Wasser unter starker Temperaturerniedrigung; beim Mischen mit Schnee oder Eis fällt die Temperatur auf -48^0. Schmilzt man das trockene Chlorcalcium an der Luft, so zersetzt es sich theilweise in Calciumoxyd und Chlorwasserstoff.

Bromcalcium und Jodcalcium sind dem Chlorcalcium sehr ähnlich.

Calciumfluorid $CaFl_2$, Fluorcalcium, findet sich in der Natur als Flussspath in grossen Würfeln oder Octaëdern krystallisirt, wie auch in derben Massen, die häufig durch Beimengungen gefärbt sind. In geringer Menge findet es sich in der Pflanzenasche, in den Knochen und im Schmelz der Zähne. Fügt man zu der Lösung von Chlorcalcium ein lösliches Fluorsalz, so scheidet sich das unlösliche Fluorcalcium in Gestalt eines voluminösen Niederschlages aus.

Das Fluorcalcium ist in Wasser ganz unlöslich und wird nur durch starke Säuren zersetzt. Es schmilzt sehr leicht in der Rothgluth und dient daher als Flussmittel beim Verschmelzen

von Erzen. Durch Erhitzen oder durch Insolation wird es stark phosphorescirend.

Calciumhypochlorit $(ClO)_2Ca$, unterchlorigsaures Calcium, ist in reinem Zustande nicht bekannt. Der sog. Bleichkalk oder Chlorkalk, welcher durch Ueberleiten von Chlor über gelöschten Kalk bei gewöhnlicher Temperatur erhalten wird, enthält als wirksamen Bestandtheil ein Hypochlorit des Calciums. Nach Analogie mit der Einwirkung von Chlor auf Kalium- oder Natriumhydroxyd (S. 309) liesse sich die Reaction beim Calciumhydroxyd durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$2Ca(OH)_2 + 2Cl_2 = Ca(OCl)_2 + CaCl_2 + 2H_2O.$$

Darnach wäre der Chlorkalk als ein Gemenge von Calciumhypochlorit mit Calciumchlorid und Wasser zu betrachten. Der Reactionsgleichung entsprechend, müsste der vollständig mit Chlor gesättigte Chlorkalk 48,9 % Chlor enthalten — was jedoch nie stattfindet, da stets ein Theil des Calciumhydroxydes unverändert bleibt. Das Calciumchlorid findet sich indessen nicht in freiem Zustande im Chlorkalke vor, da es durch Alkohol letzterem nicht entzogen wird und durch Kohlensäure fast sämmtliches Chlor des Chlorkalks ausgetrieben werden kann. Es ist daher wahrscheinlich, dass im Chlorkalk die Verbindung $Ca\begin{matrix}\diagup Cl\\ \diagdown OCl\end{matrix}$ enthalten ist (Odling und Lunge):

$$Ca\begin{matrix}\diagup OCl\\ \diagdown OCl\end{matrix} + CaCl_2 = 2Ca\begin{matrix}\diagup Cl\\ \diagdown OCl\end{matrix}.$$

Der Chlorkalk stellt ein weisses lockeres Pulver, von chlorähnlichem Geruch dar. Die wässerige Lösung reagirt stark alkalisch und wirkt bleichend. An der Luft zersetzt sich der Chlorkalk, indem das Kohlendioxyd der Luft unterchlorige Säure freimacht. Auch in geschlossenen Gefässen zersetzt er sich allmählich unter Entwicklung von Sauerstoff; die Zersetzung wird durch Sonnenlicht und Wärme beschleunigt und kann explosionsartig auftreten. Es muss daher der Bleichkalk in nicht fest geschlossenen Gefässen, an einem dunklen, kühlen Orte aufbewahrt werden.

Verdünnte Salzsäure oder Schwefelsäure entwickeln aus dem Bleichkalk Chlor, und zwar doppelt so viel, als das in ihm eventuell befindliche Calciumhypochlorit Chlor enthält (v. S. 190):

$$(ClO)_2Ca + 4HCl = CaCl_2 + 2H_2O + 2Cl_2.$$

Bei der Einwirkung von Schwefelsäure nimmt das Chlorcalcium an der Reaction Antheil:

$$(ClO)_2Ca + CaCl_2 + 2SO_4H_2 = 2SO_4Ca + 2Cl_2 + 2H_2O.$$

Es beruht hierauf die Anwendung des Chlorkalks zum Entwickeln von freiem Chlor in der Chlorbleiche und zum Desinficiren. Die Menge des durch Säuren aus dem Chlorkalk ausscheidbaren Chlors bezeichnet seinen Gehalt an sog. wirksamem Chlor; guter Chlorkalk muss davon wenigstens 25 % enthalten.

Beim Kochen der wässerigen Lösung von Chlorkalk bilden sich Calciumchlorat und Chlorcalcium:

$$3(ClO)_2Ca = (ClO_3)_2Ca + 2CaCl_2.$$

Es beruht hierauf die Anwendung des Chlorkalks zur Darstellung von Kaliumchlorat (ClO_3K), indem man das zunächst gebildete Calciumchlorat mit Chlorkalium umsetzt (s. S. 308).

Fügt man zu der wässerigen Lösung von Chlorkalk eine geringe Menge Kobaltoxyd oder ein Kobaltsalz, so entwickelt sich beim Erwärmen ein gleichmässiger Strom von Sauerstoff; es ist dies ein sehr vortheilhaftes Verfahren zur Darstellung von Sauerstoff. Aehnlich wie Kobaltoxyd wirken auch andere Oxyde oder deren Salze, wie die von Mangan, Kupfer, Eisen. Hierbei findet scheinbar eine Contactwirkung der Oxyde statt. Die Reaction findet aber wahrscheinlich in derselben Weise Erklärung, wie die Einwirkung von Wasserstoffhyperoxyd auf gewisse Oxyde (vgl. S. 103). Das im Kobaltoxyd schwach gebundene Sauerstoffatom vereinigt sich mit dem Sauerstoff des Calciumhypochlorits zu freiem Sauerstoff:

$$(ClO)_2Ca + \underset{\text{Kobaltoxyd}}{2Co_2O_3} = CaCl_2 + 2O_2 + \underset{\text{Kobaltoxydul.}}{4CoO}$$

Das gebildete Kobaltoxydul wird dann durch den Bleichkalk wieder zu Kobaltoxyd oxydirt, welches auf eine neue Menge Bleichkalk einwirkt.

Calciumsulfat SO_4Ca, schwefelsaures Calcium, ist in der Natur sehr verbreitet. Im wasserfreien Zustande bildet es den Anhydrit, welcher in Formen des rhombischen Systems krystallisirt. Mit 2 Mol. H_2O bildet es den Gyps, der in grossen monoklinen Krystallen (Marienglas) oder in körnig krystallinischen Massen (Alabaster, Gypsstein) vorkommt. Auch beim Fällen der löslichen Calciumsalze mit Schwefelsäure scheidet sich $SO_4Ca + 2H_2O$ als fein krystallinisches Pulver aus. Das Calciumsulfat ist in Wasser nur schwer löslich; ein Theil löst sich bei mittlerer Temperatur in 400 Theilen Wasser. Beim Erhitzen auf 110° verliert das Hydrat (der Gyps) alles Wasser und bildet den gebrannten Gyps, der gepulvert und mit Wasser gemengt einen Brei giebt, welcher in kurzer Zeit zu einer festen Masse erhärtet. Die Erhärtung wird durch die Wiedervereinigung

des wasserfreien Calciumsulfats mit 2 Mol. H_2O zu Gyps bewirkt. Es beruht hierauf die Anwendung des gebrannten Gypses zur Herstellung von Abgüssen, Figuren u. s. w. Wenn der Gyps zu stark erhitzt war, über 160°, so erhärtet er nicht mehr mit Wasser (todtgebrannter Gyps); ebenso verhält sich der natürliche Anhydrit.

Calciumnitrat $(NO_3)_2Ca$, salpetersaures Calcium, bildet sich bei der Verwesung stickstoffhaltiger organischer Substanzen bei Gegenwart von Kalk und findet sich daher häufig an Mauern (in Viehställen) ausgewittert. Es krystallisirt aus wässeriger Lösung mit $4H_2O$ in monoklinen Prismen; das wasserfreie Salz zerfliesst an der Luft und ist in Alkohol leicht löslich. Durch Einwirkung von Kaliumcarbonat oder Chlorkalium kann man das Calciumnitrat in Kalisalpeter umsetzen (Seite 310).

Calciumphosphate, phosphorsaurer Kalk. Das tertiäre oder Tricalciumphosphat $(PO_4)_2Ca_3$ kommt in geringer Menge in den meisten Gebirgsarten vor. In Verbindung mit Fluorcalcium findet es sich krystallisirt als Apatit. In derben Massen, mehr oder weniger mit andern Bestandtheilen gemengt, bildet es als Phosphorit grosse Ablagerungen in Spanien, Frankreich, Deutschland und Russland. Durch Verwittern dieser Mineralien geht das Calciumphosphat in die Ackererde über und wird von den Pflanzen resorbirt. In letztern häuft es sich namentlich in den Samen und Getreidekörnern an. Im Thierreich findet es sich hauptsächlich in den Knochen, deren Asche gegen 85% Tricalciumphosphat enthält. Das Tricalciumphosphat ist in Wasser ganz unlöslich; fügt man zu der wässerigen Lösung eines Calciumsalzes Dinatriumphosphat und Ammoniak hinzu, so scheidet es sich als gallertartiger Niederschlag aus, welcher nach dem Austrocknen ein weisses amorphes Pulver bildet. In Säuren, selbst Essigsäure, ist es leicht löslich.

Das secundäre Calciumphosphat $PO_4CaH + 2H_2O$ findet sich zuweilen in Gestalt kleiner glänzender Prismen im Guano, und scheidet sich als amorpher Niederschlag aus, wenn man zu einer mit etwas Essigsäure versetzten Lösung von Calciumchlorid Dinatriumphosphat hinzufügt. Beim Glühen geht es in Calciumpyrophosphat $P_2O_7Ca_2$ über.

Das primäre Phosphat $(PO_4H_2)_2Ca$ bildet sich bei der Einwirkung von Schwefelsäure oder Salzsäure auf die beiden erstern Phosphate. Es ist in Wasser leicht löslich und zerfliesst an der Luft. Auf 200° erhitzt, zersetzt es sich in Pyrophosphat, Metaphosphorsäure und Wasser:

$$2(PO_4)_2H_4Ca = P_2O_7Ca_2 + 2PO_3H + 3H_2O.$$

Bei stärkerem Erhitzen hinterbleibt reines Calciummetaphosphat (s. S. 139).

Das Calciumphosphat findet sich in allen Pflanzen. Seine Anwesenheit im Ackerboden ist daher eine unumgängliche Bedingung für dessen Fruchtbarkeit. Bei Mangel an Phosphorsäure muss demselben letztere zugeführt werden. Man benutzte dazu früher Knochenmehl und gepulverten Phosphorit. Da aber in diesen Substanzen die Phosphorsäure als Tricalciumsalz enthalten ist, welches nur schwierig von den Pflanzen resorbirt wird, so verwendet man gewöhnlich zum Düngen das primäre Calciumphosphat, oder einfacher das Gemenge, welches durch Einwirkung von Schwefelsäure auf das tertiäre Phosphat entsteht und zugleich Calciumsulfat enthält. Die so erhaltene Masse wird Superphosphat genannt.

Calciumcarbonat CO_3Ca, kohlensaures Calcium, ist in der Natur sehr verbreitet. Es krystallisirt in zwei krystallographischen Systemen, ist also dimorph. In rhombischen Krystallen, mit dem specif. Gewicht 3,0, bildet es den Arragonit. In hexagonalen Rhomboëdern krystallisirend, hat es das specifische Gewicht 2,7 und kommt als Kalkspath vor; der isländische Spath, welcher zu optischen Zwecken benutzt wird, ist ganz reiner, durchsichtiger Kalkspath. Der gewöhnliche Kalkstein, der ganze Gebirgsketten bildet, hat ein amorphes oder undeutlich krystallinisches Gefüge und ist gewöhnlich mit andern Bestandtheilen, wie Thon, gemengt. Bei körnig krystallinischem Gefüge wird der Kalkstein Marmor genannt. Der Dolomit, welcher ebenfalls ganze Schichten bildet, ist eine Verbindung von Calcium- und Magnesiumcarbonat, welche gewöhnlich überschüssiges Calciumcarbonat enthält. Die Kreide ist sehr reines, amorphes Calciumcarbonat und besteht aus den Schalen mikroskopischer Seethiere. Ferner ist das Calciumcarbonat ein beständiger Bestandtheil aller Pflanzen und Thiere; die Schalen der Eier, der Muscheln, ferner die Korallen und Perlen bestehen hauptsächlich aus Calciumcarbonat.

Fügt man zu der wässerigen Lösung eines Calciumsalzes ein lösliches Carbonat, so scheidet sich Calciumcarbonat aus, als ein weisses amorphes Pulver, welches bald krystallinisch wird. In der Kälte nimmt es die Form des Kalkspaths an; beim Kochen der Flüssigkeit verwandelt es sich gewöhnlich in Arragonitkrystalle.

In reinem Wasser ist das Calciumcarbonat nahezu unlöslich; es löst sich aber etwas in kohlensäurehaltigem Wasser, indem

hierbei wahrscheinlich primäres Carbonat $(CO_3H)_2Ca$ gebildet wird. Es findet sich daher Calciumcarbonat in allen natürlichen Wässern gelöst. Beim Stehen der Lösung an der Luft, schneller beim Erwärmen, entweicht Kohlendioxyd und scheidet sich wieder secundäres Calciumcarbonat aus. Es erklärt sich hieraus die Bildung der Kalksinter, der Sprudelsteine, der Stalaktiten, des Kesselsteins und ähnlicher Gebilde. Durch Säuren wird das Calciumcarbonat, wie alle Carbonate, unter Ausscheidung von Kohlendioxyd zerlegt.

In der Glühhitze erleidet das Calciumcarbonat Dissociation in CaO und CO_2, welche gegen 600° beginnt. Die Dissociationstension (s. S. 305) beträgt bei 860° 85 mm, bei 1040° 510—520 mm. Demnach kann das Calciumcarbonat in einem geschlossenen Gefäss nicht durch Glühen zerlegt werden.

Calciumsilicat SiO_3Ca, kieselsaures Calcium, findet sich in der Natur in weissen, krystallinischen Massen, als Wollastonit. Ferner bildet es einen Bestandtheil der meisten natürlichen Silicate und der künstlichen Silicatschmelze — des Glases.

Das Glas. Die Silicate der Alkalimetalle Kalium und Natrium sind leicht schmelzbar und in Wasser löslich. Die Silicate des Calciums und der anderen Erdalkalimetalle dagegen sind unlöslich, sehr schwer schmelzbar und krystallisiren meistens beim Erstarren. Schmilzt man aber die beiden Silicate zusammen, so resultirt eine amorphe, durchsichtige Masse von mittlerer Schmelzbarkeit, welche durch Wasser und Säuren nur wenig angegriffen wird — es ist das Glas. Zur Darstellung des Glases wird ein Gemenge von Quarzsand, Kalk und Soda oder Pottasche in Muffelöfen zum Schmelzen erhitzt. Anstatt der Carbonate des Kaliums und Natriums kann man auch ein Gemenge der Sulfate mit Kohle anwenden; die Kohle reducirt hierbei die Sulfate zu Schwefelmetallen, welche beim Schmelzen mit dem Kieseldioxyd Silicate bilden.

Man unterscheidet folgende Arten von Glas:

Das Natronglas, ein Gemenge von Natrium- und Calciumsilicat, ist leicht schmelzbar und wird zu Fensterscheiben und gewöhnlichen Glasgefässen angewandt.

Das Kaliglas oder böhmisches Glas, auch Crownglas genannt, besteht aus Calcium- und Kaliumsilicat, ist schwerer schmelzbar, härter und widersteht der Einwirkung des Wassers und der Säuren besser als das Natronglas. Es wird daher zur Darstellung chemischer Glasgefässe angewandt.

Das Krystallglas oder Flintglas besteht aus Kalium- und Bleisilicat. Es ist weniger hart, ziemlich leicht schmelzbar, bricht stark das Licht und nimmt beim Schleifen hellen Glanz an. Es wird daher zu optischen Zwecken (zu Linsen, Prismen) und zu Luxusgegenständen benutzt. Der Strass, welcher zur Imitation von Edelsteinen dient, ist ein Bleiglas, welches Bortrioxyd enthält. Auch die undurchsichtigen

Emailarten bestehen aus Bleiglas und enthalten im geschmolzenen Glase unlösliche Beimengungen, wie Zinndioxyd und Calciumphosphat.

Das gewöhnliche Fenster- und Bouteillenglas wird durch Zusammenschmelzen weniger reiner Materialien gewonnen; in Folge eines Eisenoxydulgehaltes ist es gewöhnlich grün gefärbt. Um diese Färbung zu beseitigen, fügt man der Glasschmelze Manganhyperoxyd MnO_2 zu. Letzteres oxydirt einen Theil des Eisenoxyduls zu Eisenoxyd, dessen Silicat schwach gelblich gefärbt ist, während das Mangan ein violettes Silicat bildet; beide Färbungen, die violette und grüne, heben sich als complementäre nahezu auf. Die gefärbten Gläser enthalten Silicate gefärbter Metalloxyde; Chromoxyd und Kupferoxyd färben grün, Kobaltoxyd blau, Kupferoxydul rubinroth u. s. w.

Die Schwefelverbindungen des Calciums sind denen der Alkalimetalle sehr ähnlich. **Schwefelcalcium** CaS, welches am leichtesten durch Erhitzen von Calciumsulfat mit Kohle erhalten wird, bildet eine weisslich gelbe Masse. Beim Auflösen in Wasser entsteht (neben Calciumhydrat) **Calciumhydrosulfid** $Ca(SH)_2$, welches sich beim Kochen der wässerigen Lösung zersetzt. Glüht man Calciumoxyd mit Schwefel im geschlossenen Tiegel, so erhält man eine gelblich graue Masse, welche Kalkschwefelleber genannt wird; dieselbe besteht aus Calciumpolysulfiden und Calciumsulfat. Kocht man Kalkmilch mit Schwefel, so entsteht eine tiefgelbe Lösung von Calciumpolysulfiden. Durch Säuren wird aus der Lösung der Polysulfide, unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff, sehr fein vertheilter Schwefel — Schwefelmilch — gefällt. Fügt man dagegen umgekehrt die Lösung der Polysulfide zu überschüssigen verdünnten Säuren, so scheidet sich Wasserstoffhypersulfid aus (vgl. S. 112).

Strontium.

Sr = 87,3.

Das Strontium findet sich in der Natur ziemlich selten, hauptsächlich als Strontianit (Strontiumcarbonat) und als Coelestin (Strontiumsulfat). Seine Verbindungen sind denen des Calciums sehr ähnlich.

Das metallische Strontium ist durch Electrolyse von geschmolzenem Strontiumchlorid erhalten worden. Es bildet ein messinggelbes Metall, vom specif. Gewicht 2,5. An der Luft oxydirt es sich und verbrennt beim Erhitzen mit hellem Licht. Wasser zersetzt es schon bei gewöhnlicher Temperatur.

Unter den Verbindungen des Strontiums seien folgende erwähnt:

Strontiumoxyd SrO wird am leichtesten durch Glühen von Strontiumnitrat erhalten. Mit Wasser verbindet es sich unter starkem Erwärmen zu **Strontiumhydroxyd** $Sr(OH)_2$, welches in Wasser leichter löslich ist als Calciumhydroxyd. Aus der wässerigen Lösung krystallisirt es mit 8 oder $9H_2O$. Beim Glühen zersetzt es sich in SrO nnd H_2O, jedoch schwieriger als Calciumhydroxyd.

Strontiumchlorid $SrCl_2 + 6H_2O$ krystallisirt aus Wasser in hexagonalen Tafeln, die an der Luft zerfliessen; es löst sich leicht in Alkohol.

Strontiumsulfat SO_4Sr ist in Wasser weit schwerer löslich als Calciumsulfat, aber weniger schwer als Baryumsulfat.

Strontiumnitrat $(NO_3)_2Sr$ wird durch Auflösen von Strontiumcarbonat in Salpetersäure erhalten und ist in Wasser leicht löslich, nicht aber in Alkohol. Aus der warmen Lösung krystallisirt es wasserfrei in Octaëdern, aus kalter Lösung aber mit 4 Molecülen Krystallwasser in monoklinen Prismen. Mit brennbaren Körpern gemischt, färbt es deren Flamme schön carminroth und wird daher in der Feuerwerkerei angewandt.

Strontiumcarbonat CO_3Sr wird aus der wässerigen Lösung der Strontiumsalze durch lösliche Carbonate als amorphes unlösliches Pulver gefällt. Durch Glühen wird es in SrO und CO_2 zerlegt, jedoch schwieriger als Calciumcarbonat.

Baryum.

$Ba = 136,8.$

Das Baryum findet sich in der Natur in grösseren Massen als Schwerspath (Baryumsulfat) und als Witherit (Baryumcarbonat). Alle seine Verbindungen zeichnen sich durch ihr hohes specifisches Gewicht aus — daher auch der Name Baryum, von βαρὺς, schwer. Seinem allgemeinen Charakter nach ist das Baryum ein stärker basisches Metall als Strontium und Calcium (vgl. S. 332).

Man gewinnt die Baryumsalze entweder aus dem natürlichen Witherit, indem man ihn in Säuren löst, oder aus dem Schwer-

spath. Letzterer ist in allen Säuren nahezu unlöslich; um aus ihm die anderen Verbindungen darzustellen, muss man ihn zuerst in Schwefelbaryum verwandeln. Man erhitzt dazu ein Gemenge von Baryumsulfat mit Kohle zur Rothgluth, wodurch das Sulfat zu Schwefelbaryum reducirt wird, welches in Wasser löslich ist und mit Säuren sich leicht umsetzt.

Das metallische Baryum ist zuerst durch Electrolyse von geschmolzenem Chlorbaryum erhalten worden. Bequemer erhält man es auf folgende Weise. Man trägt in die gesättigte heisse Lösung von Chlorbaryum Natriumamalgam ein; das Natrium verdrängt alsdann das Baryum, welches mit dem Quecksilber ein Amalgam bildet. Das so erhaltene flüssige Baryumamalgam wird in Wasser geknetet, um alles Natrium zu entfernen und dann im Wasserstoffstrom bis zur Vertreibung des Quecksilbers erhitzt.

Das Baryum bildet ein hellgelbes Metall, vom specif. Gewicht 3,6. Es schmilzt in der Rothglühhitze, ist aber nur schwer verdampfbar. An der Luft wird es rasch oxydirt; Wasser zersetzt es, ähnlich wie Natrium, schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr energisch.

Baryumoxyd BaO wird durch Glühen von Baryumnitrat erhalten, als eine hellgraue, amorphe Masse, vom specif. Gewicht 5,5, welche in der Knallgasflamme schmelzbar ist. Mit Wasser bildet es unter starker Erwärmung Baryumhydroxyd.

Baryumhydroxyd $Ba(OH)_2$, Aetzbaryt, wird auch aus concentrirten Lösungen der Baryumsalze durch Kali- oder Natronlauge, nicht aber durch Ammoniak gefällt. Bei gewöhnlicher Temperatur löst es sich in 20 Theilen, beim Kochen in 3 Theilen Wasser. Aus der wässerigen Lösung krystallisirt es mit $8H_2O$ in vierseitigen Prismen oder Blättern. Die Lösung, Barytwasser genannt, ist stark alkalisch und verhält sich den Alkalien sehr ähnlich. An der Luft absorbirt sie Kohlendioxyd und trübt sich unter Ausscheidung von Baryumcarbonat. In der Rothglühhitze schmilzt der Aetzbaryt unzersetzt (ähnlich den Aetzalkalien) und erstarrt zu einer krystallinischen Masse.

Baryumhyperoxyd BaO_2, durch Erhitzen von Baryumoxyd in einem Strome Luft oder Sauerstoff erhalten, enthält stets Baryumoxyd. Um es zu reinigen, zerreibt man das käufliche Hyperoxyd mit Wasser und trägt den Brei in sehr verdünnte Salzsäure ein, bis letztere nahezu gesättigt ist. Zu der Lösung, welche Baryumchlorid und Wasserstoffhyperoxyd enthält, fügt man überschüssiges Barytwasser. Es scheidet sich dann Baryum-

hyperoxydhydrat BaO_2+8H_2O in glänzenden Schuppen aus, welche beim Erwärmen leicht Wasser verlieren und zu einem weissen Pulver von Baryumhyperoxyd zerfallen. Das direct aus Baryumoxyd erhaltene Hyperoxyd bildet eine harte graue Masse.

In verdünnten Säuren löst sich Baryumhyperoxyd unter Bildung von Wasserstoffhyperoxyd. Concentrirte Schwefelsäure entwickelt aus ihm ozonhaltigen Sauerstoff. Beim starken Glühen (über 400 ^{0}) zersetzt es sich in Baryumoxyd und Sauerstoff.

Baryumchlorid $BaCl_2$ krystallisirt aus wässeriger Lösung mit 2 Mol. H_2O in grossen rhombischen Tafeln, welche luftbeständig sind. Es löst sich leicht in Wasser und wirkt wie alle löslichen Baryumsalze giftig.

Baryumnitrat $(NO_3)_2Ba$ krystallisirt wasserfrei in glänzenden Octaëdern des regulären Systems, welche in 12 Theilen kalten und 3 Theilen heissen Wassers löslich sind. Es dient in der Feuerwerkerei zu grünen Flammen.

Baryumsulfat SO_4Ba, schwefelsaures Baryum, findet sich in der Natur als Schwerspath in rhombischen Prismen krystallisirt, mit dem specif. Gewicht 4,6. Künstlich erhält man es durch Fällen der Baryumsalze mit Schwefelsäure, als ein weisses amorphes Pulver, das in Wasser und Säuren nahezu unlöslich ist. Das so erhaltene Baryumsulfat wird unter dem Namen Permanentweiss als Anstrichfarbe benutzt, als Ersatz für das giftige Bleiweiss, vor welchem es sich noch durch seine Unveränderlichkeit auszeichnet.

Baryumcarbonat CO_3Ba, kohlensaures Baryum, kommt in glänzenden rhombischen Krystallen als Witherit vor, und wird aus den Lösungen der Baryumsalze durch lösliche Carbonate als weisses amorphes Pulver gefällt. In der Weissglühhitze schmilzt es und verliert etwas Kohlendioxyd.

Baryumsulfid BaS, durch Glühen von Baryumsulfat mit Kohle erhalten, löst sich in Wasser unter Zersetzung in Baryumhydroxyd und Baryumhydrosulfid.

Erkennung der Verbindungen der Erdalkalimetalle. Die Carbonate und Phosphate der Metalle dieser Gruppe sind in Wasser unlöslich; sie werden daher aus den wässerigen Lösungen der Salze durch lösliche Carbonate und Phosphate (der Alkalimetalle) gefällt. Die Sulfate sind auch in Säuren unlöslich (nur Calciumsulfat ist etwas löslich), sie werden daher auch aus sauren Lösungen durch lösliche Sulfate oder freie Schwefel-

säure gefällt; die Fällung ist auch beim Calciumsulfate eine vollständige, wenn der Lösung Alkohol zugesetzt wird. Die Hydrate der Erdalkalimetalle, welche in Wasser mehr oder weniger löslich sind, werden durch Aetzkali und Aetznatron nur aus concentrirten Lösungen ausgeschieden. Kieselfluorwasserstoffsäure giebt nur in den Lösungen der Baryumsalze einen krystallinischen Niederschlag von Kieselfluorbaryum $SiFl_6Ba$.

Sehr charakteristisch sind die durch die flüchtigen Verbindungen hervorgebrachten Flammenfärbungen: Calciumsalze färben röthlich gelb, Strontiumsalze intensiv carminroth, Baryumsalze gelblich grün. Diesen Flammenfärbungen entsprechen auch die Spectra. Das Calciumspectrum zeigt mehrere gelbe und orange Linien, ausserdem noch eine grüne und eine violette Linie (vgl. die Spectraltafel). Das Spectrum des Strontiums enthält ausser mehreren rothen Linien zwei weniger helle aber sehr charakteristische Linien — eine orange und eine blaue. Das Baryumspectrum endlich besteht aus mehreren orangen, gelben und grünen Linien, unter denen sich besonders eine hellgrüne hervorhebt.

Metalle der Magnesiumgruppe.

Zu dieser Gruppe rechnet man gewöhnlich Beryllium, Magnesium, Zink und Cadmium. Indessen zeigen diese Metalle keine volle Analogie — wie das ihrer Stellung im periodischen System entspricht (vgl. S. 331). Am meisten differirt das Beryllium, das sich dem Aluminium nähert, während Magnesium nicht nur dem Zink und Cadmium, sondern auch den Erdalkalimetallen Calcium, Strontium und Baryum ähnlich ist. Die Aehnlichkeit mit den letzteren äussert sich in der basischen Natur des Magnesiumoxydes, während es mit Zink und Cadmium hauptsächlich Isomorphismus der Verbindungen zeigt.

Beryllium und Magnesium stehen zu Ca, Sr, Ba in ganz ähnlicher Beziehung wie Lithium und Natrium zu den Metallen der Kaliumgruppe. Der alkalische Charakter der Erdalkalimetalle, der vom Baryum zum Calcium stufenweise abnimmt (vgl. S. 332), schwächt sich im Magnesium und Beryllium, welche die niedrigsten Atomgewichte haben, fast ganz ab. Magnesium und Beryllium vermögen Wasser selbst in der Siedhitze nur schwierig zu zer-

legen. Ihre Oxyde und Hydroxyde sind in Wasser nahezu unlöslich; die Hydroxyde zersetzen sich bei schwachem Erhitzen in die Oxyde und Wasser. Ihre kohlensauren Salze sind sehr unbeständig; auch ihre Chloride erleiden schon beim Austrocknen eine theilweise Zersetzung in Oxyd und Chlorwasserstoff. Noch deutlicher unterscheiden sich Magnesium und Beryllium von den Erdalkalimetallen durch die Löslichkeit ihrer Sulfate.

Diese specifischen Eigenschaften des Berylliums und Magnesiums zeigen sich auch am Zink und Cadmium, welche mit den beiden erstern Metallen eine engere Gruppe bilden. Auch Zink und Cadmium vermögen Wasser in der Siedhitze nicht zu zerlegen, ihre Hydroxyde sind in Wasser unlöslich und wenig beständig, ihre Carbonate und Chlorverbindungen erleiden leicht Zersetzung, ihre Sulfate sind in Wasser leicht löslich. Die Aehnlichkeit äussert sich ferner im Isomorphismus ihrer meisten Verbindungen. So krystallisiren Magnesium- und Zinksulfat mit 7 Mol. Wasser in ganz ähnlichen Formen. Lässt man die Lösung eines Gemenges beider Salze krystallisiren, so erhält man Krystalle mit wechselnden Mengen Zink und Magnesium; die Bildung solcher isomorpher Mischungen in beliebigen Verhältnissen ist ein charakteristisches Anzeichen für den Isomorphismus chemisch ähnlicher Verbindungen.

Der Unterschied zwischen Beryllium und Magnesium einerseits und Zink und Cadmium anderseits spricht sich deutlich in ihren specif. Gewichten aus. Während die beiden ersteren Elemente geringe spec. Gewichte besitzen (Be—2,1, Mg—1,75), gehören Zink und Cadmium (mit den specif. Gewichten 7,2 resp. 8,6) zu den sogenannten Schwermetallen (vgl. S. 278).

Der Unterschied im specif. Gewicht bedingt auch viele Unterschiede im chemischen Charakter. Die leichten Metalle (speciell die Alkali- und Erdalkalimetalle) bilden in Wasser leicht lösliche, wenig beständige Schwefelverbindungen, während die Sulfide von Zink und Cadmium, wie die aller Schwermetalle, in Wasser und meistens auch in Säuren unlöslich sind; in dieser Beziehung verhalten sich Magnesium und Beryllium wie die Alkalimetalle, während Zink und Cadmium durch Schwefelwasserstoff oder Schwefelalkalien aus den Lösungen ihrer Salze als Schwefelmetalle gefällt werden. Ferner sind die Oxyde der Leichtmetalle sehr beständig und werden durch Glühen mit Kohle nur dann reducirt, wenn sie leicht schmelzbar sind (wie Kalium- und Natriumoxyd); die Schwermetalle dagegen werden aus ihren Oxyden durch Kohle leicht ausgeschieden. Dem entsprechend

sind Zinkoxyd und Cadmiumoxyd durch Kohle leicht reducirbar, während die Oxyde des Magnesiums und Berylliums nicht verändert werden.

Alle diese Affinitätsverhältnisse finden in den thermochemischen Beziehungen nähern Ausdruck und Erklärung (vgl. S. 357).

Magnesium.

Mg = 23,9.

Das Magnesium ist in der Natur sehr verbreitet und begleitet fast immer das Calcium in seinen Verbindungen. Sein kohlensaures Salz kommt in derben Massen als Magnesit, in Rhomboëdern krystallisirt als Talkspath vor. Der Dolomit, welcher ganze Gebirgszüge bildet, ist ein isomorphes Gemenge von Calcium- und Magnesiumcarbonat. Ferner findet sich das Magnesium in den meisten natürlichen Silicaten; seine löslichen Salze sind in fast allen natürlichen Wässern enthalten.

Das metallische Magnesium kann durch Electrolyse von Chlormagnesium, oder durch Erhitzen desselben mit Natrium erhalten werden. Im Grossen gewinnt man es durch Erhitzen des Doppelsalzes von Chlormagnesium und Chlornatrium mit metallischem Natrium und Flussspath, wobei letzterer nur als Flussmittel dient:

$$MgCl_2 . NaCl + 2Na = 3NaCl + Mg.$$

Die Schmelze wird mit Wasser ausgelaugt und das zurückbleibende Magnesium durch Destillation gereinigt.

Das Magnesium ist ein stark glänzendes, fast silberweisses Metall, vom specif. Gewicht 1,75. Es ist zähe und dehnbar, und kann in der Wärme zu Draht gepresst und in dünne Bänder ausgewalzt werden. Es schmilzt bei dunkler, und destillirt bei heller Rothglühhitze. Bei gewöhnlicher Temperatur oxydirt es sich kaum an der Luft; beim Erhitzen verbrennt es mit äusserst intensivem, weissem Licht, indem das gebildete, nicht flüchtige Magnesiumoxyd zum Glühen erhitzt wird. Das Magnesiumlicht ist sehr reich an chemisch wirksamen Strahlen und wird daher zum Photographiren in dunklen Räumen benutzt. Anstatt des reinen Magnesiums wendet man gewöhnlich seine Legirung mit Zink an, welche mit fast ebenso hellem Lichte brennt. Wasser

wird durch Magnesium beim Kochen nur sehr langsam zersetzt. In verdünnten Säuren löst es sich leicht zu Salzen; durch die Alkalien wird es nicht angegriffen.

Magnesiumoxyd MgO oder **Magnesia**, bildet sich beim Verbrennen des Magnesiums und wird gewöhnlich durch Glühen des Hydroxydes oder des Carbonates erhalten (*Magnesia usta*). Es ist ein weisses, sehr voluminöses, amorphes Pulver, das in der Medicin Verwendung findet. Die schwach geglühte Magnesia verbindet sich mit Wasser unter schwacher Erwärmung zu Magnesiumhydroxyd.

Magnesiumhydroxyd $Mg(OH)_2$ wird aus den Lösungen der Magnesiumsalze durch Kali- oder Natronlauge als gallertartiger Niederschlag gefällt, welcher, bei 100^0 getrocknet, ein weisses amorphes Pulver bildet. Es ist in Wasser und in Alkalien nahezu unlöslich; feuchtes Lackmuspapier wird jedoch blau gefärbt. Durch Lösungen der Ammoniumsalze wird es ziemlich leicht gelöst, wobei sich lösliche Doppelsalze bilden. Das Magnesiumhydroxyd zieht an der Luft Kohlendioxyd an und bildet Magnesiumcarbonat. Bei schwachem Glühen zersetzt es sich in Magnesiumoxyd und Wasser.

Magnesiumchlorid $MgCl_2$ findet sich in geringer Menge in vielen Mineralquellen. Man erhält es durch Auflösen des Carbonates oder Oxydes in Salzsäure; im Grossen gewinnt man es als Nebenprodukt bei der technischen Darstellung von Chlorkalium (s. S. 307). Beim Verdunsten der Lösung krystallisirt es mit $6H_2O$ in zerfliesslichen Krystallen, die mit Calciumchlorid isomorph sind. Beim Erhitzen verlieren die Krystalle Wasser; zugleich aber findet eine theilweise Zersetzung des Magnesiumchlorids in Oxyd und Chlorwasserstoff statt:

$$MgCl_2 + H_2O = MgO + 2HCl.$$

Da das Magnesiumchlorid in grossen Mengen bei verschiedenen technischen Operationen gewonnen wird, so ist es vielfach versucht worden, diese Reaction zur Darstellung von Salzsäure zu verwerthen, indem man über erhitztes Magnesiumchlorid Wasserdampf leitet. Indessen ergiebt sich aus den thermochemischen Verhältnissen der Reaction, dass dieselbe nur schwierig ausführbar ist. Nach den in Betracht kommenden chemischen Affinitäten verläuft die Reaction in entgegengesetzter Richtung, indem Magnesiumoxyd durch Chlorwasserstoff leicht in Magnesiumchlorid und Wasser zerlegt wird:

$$MgO + 2HCl = MgCl_2 = H_2O,$$

weil die Bildungswärme von $MgCl_2$ (151,0 C.) und Wasserdampf (58,0) grösser ist als die von MgO (145,8) und 2HCl (44,0). Noch leichter erfolgt diese Umsetzung bei Gegenwart von Wasser, wie sich dies aus

den thermischen Zahlen ergiebt. Die umgekehrte Reaction ist daher eine endothermische, verlangt Zufuhr von chemischer Energie in Form von Wärme, und ist, wie alle endothermischen Reactionen, nur eine unvollständige.

Zur Gewinnung von wasserfreiem Magnesiumchlorid fügt man zu der wässerigen Lösung desselben Chlorammonium hinzu. Es bildet sich dann das Doppelsalz $MgCl_2.NH_4Cl + 6H_2O$. Beim Erhitzen verliert dasselbe zuerst Wasser und scheidet dann bei etwa 460° Chlorammonium aus; es hinterbleibt wasserfreies Magnesiumchlorid. Dasselbe bildet eine blättrig krystallinische Masse, welche bei 708° schmilzt und bei starker Rothglühhitze unzersetzt destillirt; an der Luft ist es leicht zerfliesslich.

Aehnliche Doppelsalze wie mit Chlorammonium bildet das Chlormagnesium auch mit Chlorkalium und Chlorcalcium. Das Kaliumdoppelsalz $MgCl_2.KCl + 6H_2O$ findet sich als Mineral Carnallit in beträchtlichen Ablagerungen bei Stassfurt.

Magnesiumsulfat SO_4Mg, schwefelsaures Magnesium, gewöhnlich Bittersalz genannt, findet sich im Meerwasser und in vielen Mineralquellen (den Bitterwässern). Mit mehr oder weniger Wasser kommt es als Kieserit in grösseren Ablagerungen bei Stassfurt vor. Bei gewöhnlicher Temperatur krystallisirt es aus Wasser mit 7 Mol. Wasser $SO_4Mg + 7H_2O$ (Bittersalz), in vierseitigen, rhombischen Prismen, welche in Wasser leicht löslich sind (bei 0° in 2 Theilen Wasser). Es hat einen bittersalzigen Geschmack und dient als Abführungsmittel. Aus einer auf 70° erhitzten Lösung krystallisirt Magnesiumsulfat mit 6 Mol. H_2O; bei 0° aber mit 12 Mol. Wasser. Auf 150° erhitzt, verlieren diese Hydrate ihr Krystallisationswasser, mit Ausnahme eines Molecüls, welches erst über 200° entweicht. Ein Molecül Wasser ist daher im Magnesiumsulfat fester gebunden als die anderen Molecüle. Aehnlich verhalten sich auch viele andere mit Wasser krystallisirende Salze; das mit den Salzen fester gebundene Wasser nennt man Constitutionswasser.

Das Magnesiumsulfat bildet mit Kalium- und Ammoniumsulfat Doppelsalze, welche mit 6 Mol. Wasser in monoklinen Prismen krystallisiren, z. B.:

$$SO_4Mg . SO_4K_2 + 6H_2O.$$

Dem Magnesiumsulfat sehr ähnlich sind die Sulfate von Zink und mehreren anderen Metallen, wie Eisen, Kobalt, Nickel, in der zweiwerthigen Verbindungsform (als Oxydule). Ihre Sulfate krystallisiren mit $7H_2O$, sind isomorph und enthalten 1 Molecül Wasser fester gebunden. Mit Kalium- und Ammoniumsulfat bilden sie Doppelsalze, die mit $6H_2O$ krystallisiren und ebenfalls isomorph sind, z. B.:

$$SO_4Zn + 7H_2O \qquad SO_4Zn.SO_4K_2 + 6H_2O$$
$$SO_4Fe + 7H_2O \qquad SO_4Fe.SO_4K_2 + 6H_2O.$$

Die Constitution dieser Doppelsalze kann in ähnlicher Weise aufgefasst werden, wie die von Kalium-natriumsulfat oder von gemischten Salzen anderer mehrbasischer Säuren (v. S. 291). Man kann annehmen, dass im gegebenen Falle das zweiwerthige Metall zwei Molecüle Schwefelsäure verbindet:

$$\begin{matrix} SO_4\begin{matrix}\diagup K \\ \diagdown\end{matrix} & \\ & Mg + 6H_2O. \\ SO_4\begin{matrix}\diagup \\ \diagdown K\end{matrix} & \end{matrix}$$

Magnesiumphosphate. Das tertiäre Phosphat $(PO_4)_2Mg_3$ begleitet in geringer Menge das tertiäre Calciumphosphat in den Knochen und in der Pflanzenasche. Das secundäre Phosphat $PO_4MgH + 7H_2O$ wird aus den löslichen Magnesiumsalzen durch Dinatriumphosphat (PO_4Na_2H) als ein in Wasser schwerlöslicher Niederschlag gefällt. Bei Gegenwart von Ammoniak und Ammoniumsalzen wird in demselben Falle das in Wasser unlösliche Magnesium-Ammoniumphosphat $PO_4Mg(NH_4) + 6H_2O$ als krystallinisches Pulver gefällt. Dieses Doppelsalz findet sich im Guano, bildet sich beim Faulen des Harns, und ist zuweilen die Veranlassung zur Bildung von Harnsteinen. Das primäre Salz $(PO_4H_2)_2Mg$ ist nicht erhalten worden.

Die Magnesiumsalze der Arsensäure (AsO_4H_3) sind denen der Phosphorsäure sehr ähnlich. Das Magnesium-Ammoniumarseniat $AsO_4Mg(NH_4) + 6H_2O$ ist ebenfalls in Wasser nahezu unlöslich.

Magnesiumcarbonat CO_3Mg findet sich in der Natur in Rhomboëdern krystallisirt (mit Kalkspath isomorph) als Magnesitspath, in derben Massen als Magnesit. In Verbindung mit Calciumcarbonat bildet es den Dolomit, welchem im reinen Zustande die Formel $CO_3Ca.CO_3Mg$ zukommt; gewöhnlich enthält er jedoch überschüssiges Calciumcarbonat. Fügt man zu der wässerigen Lösung eines Magnesiumsalzes Natrium- oder Kaliumcarbonat, so entweicht etwas Kohlendioxyd und wird ein weisser Niederschlag gefällt, der aus einem Gemenge von Magnesiumcarbonat und Magnesiumhydroxyd besteht. Trocknet man den Niederschlag bei niedriger Temperatur, so erhält man ein weisses, sehr voluminöses Pulver, dessen Zusammensetzung meistens der Formel $Mg(OH)_2.4CO_3Mg + 4H_2O$ entspricht; es ist das die in der Medicin angewandte *Magnesia alba*. Vertheilt man die Magnesia alba in Wasser und leitet man Kohlendioxyd ein, so löst

sie sich auf, und beim Stehen an der Luft scheiden sich Krystalle des neutralen Carbonates $CO_3Mg + 3H_2O$ aus, welches beim Kochen mit Wasser, unter Ausscheidung von Kohlendioxyd, wieder in das basische Carbonat übergeht. Der natürlich vorkommende Magnesit CO_3Mg erleidet beim Kochen mit Wasser keine Zersetzung und wird erst über 300° in MgO und CO_2 zerlegt.

Mit Kalium- und Ammoniumcarbonat bildet Magnesiumcarbonat isomorphe Doppelsalze, z. B. $CO_3Mg.CO_3K_2 + 4H_2O$.

Unter den **Silicaten** des Magnesiums erwähnen wir den Olivin (SiO_4Mg_2), den Serpentin ($Si_2O_7Mg_3 + 2H_2O$), Talk ($Si_5O_{14}Mg_4$) und Meerschaum ($Si_3O_8Mg_2 + 2H_2O$). Sehr zahlreich sind die gemischten Silicate von Magnesium und Calcium; es gehören hierher die Augite, die Hornblenden und der Asbest.

Erkennung der Magnesiumverbindungen. Aus den löslichen Magnesiumsalzen wird durch Kali- und Natronlauge Magnesiumhydroxyd gefällt; Kalium- und Natriumcarbonat fällen basisches Magnesiumcarbonat. Die Niederschläge sind in reinem Wasser und in Alkalien unlöslich, lösen sich aber leicht in Lösungen von Ammoniumsalzen. Bei Gegenwart letzterer bringen daher weder die freien Alkalien noch ihre Carbonate eine Fällung hervor. Dinatriumphosphat fällt bei Gegenwart von Ammoniak in Wasser unlösliches Magnesium-Ammoniumphosphat $PO_4Mg(NH_4) + 6H_2O$.

Beryllium.

$Be = 9,1$.

Das Beryllium nimmt unter den Metallen der zweiten Gruppe eine ähnliche Stellung ein, wie das Lithium unter denen der ersten Gruppe (vgl. S. 302 u. 331); in beiden Elementen, die in ihrer Gruppe das niedrigste Atomgewicht besitzen, ist der specifische Gruppencharakter beträchtlich abgeschwächt oder noch nicht zum Ausdruck gelangt. Wie das Lithium manchen Eigenschaften nach sich dem Magnesium anschliesst, so nähert sich das Beryllium dem Aluminium. Gleich letzterem wird das Beryllium durch Salpetersäure fast gar nicht angegriffen, löst sich aber leicht, unter Ausscheidung von Wasserstoff, in Kali- und Natronlauge. Das Berylliumoxyd löst sich wie Aluminiumoxyd in den Alkalien, und wird von letzterem fast stets in seinen natürlichen Verbindungen begleitet. Ferner bildet das Sulfat des Berylliums, ähnlich dem des Aluminiums, mit Kaliumsulfat ein schwer lösliches Doppelsalz. Indessen steht das Beryllium seinen meisten Verbindungen nach viel

näher dem Magnesium, als dem Aluminium. Durch die Bestimmung der Dampfdichte des Berylliumchlorides (s. unten) ist jetzt das Atomgewicht und die Werthigkeit des Berylliums sicher festgestellt.

Das Beryllium kommt in der Natur nur selten vor, hauptsächlich im Beryll, einem Doppelsilicat von Aluminium und Beryllium $(SiO_3)_6Al_2Be_3$. Der Smaragd hat dieselbe Zusammensetzung und ist nur durch eine geringe Menge Chromoxyd grün gefärbt.

Das metallische Beryllium wird durch Glühen von Chlorberyllium oder besser von Chlorberyllium-Chlorkalium mit Natrium erhalten und ist ein weisses, dehnbares Metall, vom specif. Gewicht 1,64. Seine specif. Wärme beträgt bei gewöhnlicher Temperatur 0,408, die Atomwärme daher 3,8 (vergl. S. 282). Es zersetzt Wasser noch nicht beim Kochen. Bei gewöhnlicher Temperatur wird es an der Luft nicht oxydirt. Erhitzt, brennt es an der Luft mit sehr hellem Licht, aber nur, wenn es fein zertheilt ist, nicht aber (wie das Magnesium) in compacter Masse. Durch verdünnte Salzsäure und Schwefelsäure, wie auch durch Kali- und Natronlauge wird es leicht gelöst.

Berylliumchlorid $BeCl_2$ wird ähnlich dem Aluminiumchlorid durch Glühen eines Gemenges von Berylliumoxyd und Kohle im Chlorstrom erhalten. Es sublimirt leicht in glänzenden Nadeln, die an der Luft zerfliessen. Seine Dampfdichte beträgt bei 680—800° 2,8 (Luft = 1) oder 40,3 (H = 1) entsprechend der Molecularformel $BeCl_2 = 79,9$ (Nilson). Aus wässeriger Lösung krystallisirt es mit $4H_2O$; beim Trocknen erleidet es, ähnlich dem Magnesiumchlorid, eine Zersetzung.

Die Salze des Berylliums haben einen süsslichen Geschmack, wesshalb dasselbe auch Glycium genannt worden ist. Ammoniak scheidet aus den löslichen Salzen einen weissen, gelatinösen Niederschlag von **Berylliumhydroxyd** $Be(OH)_2$ aus. Derselbe löst sich leicht in Kali- und Natronlauge, wird aber beim Kochen der Lösung wieder ausgeschieden. Beim Erhitzen zersetzt sich das Hydroxyd in Wasser und **Berylliumoxyd** BeO, das ein weisses amorphes Pulver, vom specif. Gewicht 3,06 bildet; specif. Wärme = 0,2471.

Berylliumsulfat SO_4Be krystallisirt aus Wasser bei verschiedenen Temperaturen mit 4 oder mit 7 Molecülen Wasser, von denen 1 Molecül fester gebunden ist. Mit Magnesiumsulfat krystallisirt es in isomorpher Mischung. Das Doppelsalz $SO_4Be.SO_4K_2+3H_2O$ ist, ähnlich dem Alaune, in Wasser schwer löslich.

Zink.

Zn = 65,1.

Die natürlichen Verbindungen der Schwermetalle (v. S. 346) haben meistens ein hohes specif. Gewicht besitzen häufig Metallglanz, finden sich gewöhnlich in den ältern krystallinischen Ge-

steinen in Gängen oder Adern abgelagert und werden Erze genannt. Die wichtigsten Zinkerze sind der Edelgalmei (Zinkcarbonat CO_3Zn), der gewöhnliche Galmei (ein Gemenge von Zinksilicat und Zinkcarbonat) und die Zinkblende (Schwefelzink ZnS). Die Hauptfundörter dieser Erze finden sich in Schlesien, England, Belgien und Polen. Zur Abscheidung des metallischen Zinks wird der Galmei oder die Zinkblende durch Rösten an der Luft in Zinkoxyd übergeführt und letzteres mit Kohle gemengt in thönernen cylindrischen Röhren geglüht. Hierbei wird das Oxyd reducirt:

$$ZnO + C = Zn + CO,$$

und das freigewordene Zink destillirt über. In den Vorlagen sammelt sich neben geschmolzenem compactem Zink auch eine graue, pulverförmige Masse an, welche Zinkstaub genannt wird und aus einem Gemenge von Zinkoxyd mit feinzertheiltem metallischem Zink besteht. Der Zinkstaub wird in den Laboratorien als starkes Reductionsmittel angewandt.

Das **metallische Zink** besitzt eine bläulichweisse Farbe und zeigt grob krystallinischen Bruch; sein specif. Gewicht beträgt 7—7,2. Bei gewöhnlicher Temperatur ist es spröde und kann gepulvert werden; bei 100—150° wird es geschmeidig und kann dann in dünne Blätter gewalzt und zu Draht ausgezogen werden. Bei 200° wird es aufs neue spröde und lässt sich dann leicht stossen. Es schmilzt bei 412° und destillirt gegen 1000°.

An feuchter Luft bedeckt sich das Zink mit einer dünnen Schicht von basischem Carbonat. An der Luft erhitzt, verbrennt es mit sehr intensivem, bläulich-weissem Licht zu Zinkoxyd. Compactes Zink zersetzt Wasser nur in der Rothgluth; der Zinkstaub wirkt aber schon bei gewöhnlicher Temperatur ein. In verdünnten Säuren ist das Zink leicht löslich; durch Kali- oder Natronlauge, wie auch durch Ammoniak wird es beim Kochen unter Wasserstoffausscheidung gelöst.

Wegen seiner geringen Veränderlichkeit an der Luft findet das Zink ausgedehnte Verwendung als Zinkblech, zum Guss von Statuen und architectonischen Verzierungen und zum Verzinken von Eisenblech (galvanisirtes Eisen). Ferner bildet es einen Bestandtheil vieler wichtiger Legirungen, wie Messing und Argentan (siehe diese).

Zinkhydroxyd $Zn(OH)_2$ wird aus den wässerigen Lösungen der Zinksalze durch Alkalien als ein weisses amorphes Pulver gefällt, das in Kali- und Natronlauge und in Ammoniak leicht löslich ist; beim Erhitzen zerfällt es in Wasser und Zinkoxyd.

Zinkoxyd ZnO wird gewöhnlich durch Glühen von gefälltem basischem Carbonat dargestellt und dient unter dem Namen Zinkweiss als sehr beständige weisse Farbe. Das durch Verbrennen von Zink erhaltene Zinkoxyd bildet eine weisse voluminöse, flockige Masse — *flores Zinci* oder *lana philosophica* genannt. Beim Erhitzen nimmt das Zinkoxyd eine gelbe Färbung an, die beim Erkalten wieder verschwindet.

In der Natur kommt das Zinkoxyd als Rothzinkerz vor, das durch Beimengungen gefärbt ist.

Zinkchlorid $ZnCl_2$, wasserfreies, wird durch Erhitzen von Zink in einem Chlorstrom, durch Verdampfen der Lösung von Zink in Salzsäure und durch Destillation von Zinksulfat mit Calciumchlorid erhalten. Es bildet eine weisse zerfliessliche Masse, welche beim Erhitzen schmilzt und gegen 680^0 destillirt. In reiner wässeriger Lösung zersetzt sich das Zinkchlorid beim Eindampfen theilweise (ähnlich wie $MgCl_2$) in Zinkoxyd und Chlorwasserstoff. Mischt man die concentrirte Lösung von Zinkchlorid und Zinkoxyd, so erhält man eine plastische Masse, die in kurzer Zeit erhärtet; ähnlich verhält sich auch ein Gemenge von $MgCl_2$ und MgO. In beiden Fällen beruht die Erhärtung auf der Bildung basischer Oxychloride, wie z. B. $Zn\begin{cases}Cl\\OH\end{cases}$. Mit den Chloriden der Alkalimetalle bildet Zinkchlorid zerfliessliche Doppelsalze, wie $ZnCl_2.2KCl$. Mit Ammoniak giebt es verschiedene Verbindungen, unter denen sich $ZnCl_2.NH_3$ durch grosse Beständigkeit auszeichnet.

Zinksulfat SO_4Zn, schwefelsaures Zink, wird durch Auflösen von Zink in Schwefelsäure erhalten. Im Grossen stellt man es gewöhnlich durch gelindes Rösten von Zinkblende (ZnS) dar; durch Auslaugen entzieht man der Masse das gebildete Zinksulfat. Es krystallisirt bei gewöhnlicher Temperatur aus Wasser mit $7H_2O$ (Zinkvitriol) in rhombischen Krystallen, die mit Bittersalz isomorph sind. Mit den Sulfaten der Alkalimetalle bildet es Doppelsalze, die 6 Mol. H_2O enthalten (Seite 350).

Zinkcarbonat CO_3Zn, kohlensaures Zink, kommt natürlich als edler Galmei oder Zinkspath in rhomboëdrischen Krystallen vor, die mit dem Kalkspath isomorph sind. Fügt man zu der wässerigen Lösung eines Zinksalzes Natriumcarbonat, so scheiden sich basische Carbonate von wechselnder Zusammensetzung aus.

Zinksulfid ZnS findet sich natürlich als Zinkblende, die gewöhnlich durch Eisenoxyd oder andere Beimengungen braun

gefärbt ist. In Gestalt eines weissen Niederschlages wird es durch Schwefelammonium aus löslichen Zinksalzen gefällt. Während geschmolzenes Zink mit Schwefel nur schwierig reagirt, verbindet sich Zinkstaub mit gepulvertem Schwefel sehr leicht und explosionsartig beim Erhitzen oder durch den Schlag mit dem Hammer. Das Zinksulfid ist in Wasser unlöslich, löst sich aber leicht in verdünnten Säuren, mit Ausnahme von Essigsäure; es wird daher durch Schwefelwasserstoff aus essigsaurer Zinklösung gefällt. Es dient diese Reaction zur Trennung des Zinks von andern Metallen.

Zinksilicat $SiO_4Zn_2 + H_2O$ kommt in rhomboëdrischen Krystallen als Kieselzinkerz vor und begleitet häufig den Galmei.

Cadmium.

Cd = 111,9.

Das Cadmium begleitet sehr häufig das Zink in seinen Erzen. Im schlesischen Galmei findet es sich bis zu 5 Procenten und wurde in demselben 1819 entdeckt. Da es leichter flüchtig ist als das Zink, so destillirt es bei der Gewinnung des letzteren zuerst über und kann leicht aus den ersten Portionen des Destillates abgeschieden werden. Es ist ein weisses, zähes und ziemlich weiches Metall, vom specifischen Gewicht 8,6. Es schmilzt bei 315° und siedet gegen 770°. An der Luft verändert es sich nur wenig. Erhitzt, verbrennt es unter Ausscheidung eines braunen Rauches von Cadmiumoxyd. In verdünnter Salzsäure und Schwefelsäure ist es nur schwierig löslich, es löst sich aber leicht in Salpetersäure. Aus den löslichen Cadmiumsalzen scheidet Zink metallisches Cadmium aus.

Das specifische Gewicht der Cadmiumdämpfe ist von St. Claire-Deville bei 1040° zu 3,9 (Luft = 1) oder 56 (H = 1) gefunden worden. Das Moleculargewicht des Cadmiums ist daher = 112. Da nun das Atomgewicht des Cadmiums (aus seiner specifischen Wärme erschlossen) ebenfalls nahe 112 ist, so folgt daraus, dass das Gasmolecül des Cadmiums aus nur einem Atome besteht. Wir wissen, dass die Molecüle der andern Elemente in Gasform aus zwei oder mehreren Atomen bestehen (O_2, N_2, P_4, S_6). Das Cadmium bildet demnach eine Ausnahme von dieser Regel. Aehnlich dem Cadmium verhält sich auch das Quecksilber und wahrscheinlich auch andere zweiwerthige Metalle, wie das Zink. Es erinnern diese Verhältnisse an das Verhalten der Kohlenwasserstoffradicale: während die zwei- oder vierwerthigen Gruppen,

z. B. Aethylen C_2H_4 und Acetylen C_2H_2, im freien Zustande existiren, können die einwerthigen Gruppen (wie CH_3 und CN) nicht frei auftreten, sondern verdoppeln sich, wenn sie aus ihren Verbindungen ausgeschieden werden.

Unter den Verbindungen des Cadmiums seien erwähnt:

Cadmiumhydroxyd $Cd(OH)_2$ wird aus den löslichen Cadmiumsalzen durch Alkalien als ein weisses Pulver gefällt, das in Kali- und Natronlauge unlöslich, in Ammoniak aber leicht löslich ist.

Cadmiumoxyd CdO, durch Glühen von Cadmiumnitrat dargestellt, bildet ein aus mikroskopischen Octaëdern bestehendes braunschwarzes Pulver.

Cadmiumchlorid $CdCl_2$ krystallisirt aus Wasser mit $2H_2O$, und kann ohne Zersetzung getrocknet werden. Das wasserfreie Salz schmilzt bei 541° und sublimirt in Schuppen.

Cadmiumjodid CdJ_2 wird durch directe Einwirkung von Jod auf metallisches Cadmium bei Gegenwart von Wasser erhalten und krystallisirt aus Wasser in glänzenden hexagonalen Tafeln. Es findet in der Photographie Anwendung.

Cadmiumsulfat SO_4Cd, schwefelsaures Cadmium, krystallisirt aus Wasser, nicht wie die Sulfate von Zink und Magnesium mit $7H_2O$, sondern nur mit $^8/_3H_2O$; die Krystalle verwittern an der Luft. Dennoch bildet es mit den Sulfaten der Alkalimetalle Doppelsalze, z. B. $SO_4Cd.SO_4K_2 + 6H_2O$, die denen des Zinks und Magnesiums ganz ähnlich und isomorph sind (s. S. 350).

Cadmiumsulfid CdS findet sich in der Natur als Greenockit in gelben hexagonalen Prismen. Aus den Lösungen der Cadmiumsalze wird es durch Schwefelwasserstoff als gelbes, in verdünnten Säuren unlösliches Pulver gefällt. Es dient als gelbe Malerfarbe.

Die Legirungen des Cadmiums besitzen meist eine niedrige Schmelztemperatur. Cadmiumamalgam bildet, frisch bereitet, eine weiche plastische Masse, die in kurzer Zeit erhärtet; sie dient zum Plombiren der Zähne.

Die chemische Energie des Cadmiums ist schwächer als die des Zinks; es äussert sich dies unter Anderm darin, dass Cadmium durch Zink aus seinen Salzen verdrängt wird. Wir sahen, dass bei den Elementen der Gruppe des Kaliums und Calciums die chemische Energie umgekehrt mit steigendem Atomgewicht zunimmt: Caesium ist energischer als Rubidium, Baryum energischer als Calcium. Es ist bemerkenswerth, dass fast durchgehends die zu den zweiten Untergruppen

der sieben Hauptgruppen des periodischen Systems (vgl. S. 269) gehörenden electronegativen Elemente mit steigendem Atomgewicht eine ähnliche Abschwächung der chemischen Energie aufweisen, wie die Glieder der Magnesiumgruppe: Kupfer verdrängt Silber, Phosphor ist energischer als Arsen und Antimon, Schwefel energischer als Selen und Tellur, Chlor verdrängt Brom und Jod.

Diese Affinitätsverhältnisse finden in den thermo-chemischen Erscheinungen vollen Ausdruck, wobei die doppelte Periodicität der grossen Perioden und die Beziehungen der beiden Untergruppen Ca Sr Ba und Zn Cd Hg zum Magnesium deutlich zum Vorschein kommen. Dem von Mg bis Ba zunehmenden basischen Charakter entspricht die Zunahme der Wärmeentwickelung bei der Bildung ihrer Verbindungen, so z. B. der Chloride, Hydrate und Sulfhydrate:

$(Mg,Cl_2) = 151{,}0$	$(Mg,O,H_2O) = 148{,}9$	$(Mg,S,Aq) =$ —
$(Ca,Cl_2) = 170{,}2$	$(Ca,O,Aq) = 149{,}4$	$(Ca,S,Aq) = 98{,}3$
$(Sr,Cl_2) = 184{,}5$	$(Sr,O,Aq) = 157{,}7$	$(Sr,S,Aq) = 106{,}6$
$(Ba,Cl_2) = 194{,}5$	$(Ba,O,Aq) = 158{,}2$	$(Ba,S,Aq) = 107{,}1.$

Dass bei den Hydraten die Zunahme so gering ist, findet wahrscheinlich in der von Ba zum Mg abnehmenden Löslichkeit derselben Erklärung, indem der Schwerlöslichkeit eine Wärmeentbindung (die Präcipitationswärme) entspricht. Ferner sei hier die Bildungswärme der kohlensauren Salze (aus den Metalloxyden und Kohlendioxyd) angeführt:

$$(CaO,CO_2) = 42{,}5 \quad (SrO,CO_2) = 53{,}2 \quad (BaO,CO_2) = 55{,}9.$$

Dem entsprechend ist das Calciumcarbonat weniger beständig und wird durch Erhitzen weit leichter zerlegt als das Baryumcarbonat.

Anders als die Reihe der Erdalkalimetalle verhält sich die Reihe Mg, Zn, Cd, Hg, in welcher, der Abnahme der Basicität entsprechend, die Wärmeentbindung successive geringer wird:

$(Mg,Cl_2) = 151{,}0$	$(Mg,O) = 145{,}0$	$(Mg,S) =$ —
$(Zn,Cl_2) = 97{,}2$	$(Zn,O) = 86{,}4$	$(Zn,S) = 41{,}3$
$(Cd,Cl_2) = 93{,}2$	$(Cd,O) = 66{,}4$	$(Cd,S) = 33{,}9$
$(Hg,Cl_2) = 63{,}1$	$(Hg,O) = 30{,}6$	$(Hg,S) = 16{,}8.$

Vergleicht man diese Zahlen z. B. mit der Wärmemenge, welche bei der Bildung von wässeriger Salzsäure entwickelt wird $(H,Cl,Aq = 39{,}3)$, so erklärt sich daraus das Verhalten der Metalle gegen Salzsäure. Alle Metalle, welche bei der Bildung ihrer Chloride (auf 1 Aeq. der Metalle berechnet) eine grössere Wärmemenge als 39,3 C. entwickeln, sind im Stande verdünnte Salzsäure zu zerlegen. Dahin gehören die meisten Metalle; nur Quecksilber, Kupfer, Silber, Gold, Blei, Thallium und einige andere entwickeln eine geringere Wärmemenge und vermögen daher verdünnte Salzsäure nicht zu zerlegen (vgl. S. 293).

Ferner erklärt sich aus der geringen Bildungswärme des Schwefelwasserstoffs $(S,H_2 = 4{,}5)$, dass derselbe durch alle Metalle leicht zerlegt wird. In gleicher Weise lässt sich mit Hinzurechnung der Lösungswärmen $(S,H_2,Aq = 9{,}2)$, leicht finden, welche Metalle aus ihren Chloriden etc. durch Schwefelwasserstoff gefällt werden. Ist in der thermochemischen Gleichung

$$(Me,Cl_2,Aq) + (S,H_2,Aq) = (Me,S) + 2(H,Cl,Aq)$$

die Summe der Wärmeentwickelung auf der rechten Seite grösser als auf der linken, so findet die Reaction (Fällung der Metallsulfide) statt, im entgegengesetzten Fall wird das Sulfid durch verdünnte Salzsäure zerlegt.

Zu der Gruppe des Zinks und Cadmiums gehört, der Grösse seines Atomgewichts nach, auch das **Quecksilber.** Die Zusammengehörigkeit dieser drei Schwermetalle äussert sich in manchen Aehnlichkeiten der freien Elemente, wie auch ihrer Verbindungen (s. unten). Sie nehmen eine gleiche Stellung in den 3 grossen Perioden ein (v. S. 266) und zeichnen sich in physikalischer Beziehung unter den heterologen Gliedern durch ihre leichte Schmelzbarkeit und Flüchtigkeit aus, welche sich in ihnen einem Maximum nähert. Diese Schmelzbarkeit und Flüchtigkeit nimmt in der homologen Reihe Zn Cd Hg, ähnlich wie bei den Gliedern der Kaliumgruppe (s. S. 301) mit steigendem Atomgewicht und specif. Gewicht succesive zu:

	Zn	Cd	Hg
Atomgewicht	64,9	111,9	199,8
Spec. Gewicht	7,1	8,6	13,6
Schmelzpunkt	412⁰	315⁰	—40⁰
Siedepunkt	940⁰	765⁰	360⁰

Auch die Gradation in der Bildungswärme ihrer Verbindungen (s. S. 357) zeigt deutlich, dass das Quecksilber mit Cadmium und Zink in eine Gruppe gestellt werden muss.

Gleich dem Zink und Cadmium bildet das Quecksilber Verbindungen der Form HgX_2, in denen es zweiwerthig erscheint und welche in manchen Beziehungen den entsprechenden Verbindungen des Zinks und Cadmiums ähnlich sind. So bildet das Quecksilbersulfat SO_4Hg mit den Sulfaten der Alkalimetalle Doppelsalze, die mit 6 Mol. Wasser krystallisiren ($SO_4Hg.SO_4K_2 + 6H_2O$) und mit den Doppelsulfaten der Metalle der Magnesiumgruppe isomorph sind (vgl. S. 349). Aber die Aehnlichkeit beschränkt sich nur auf wenige Verbindungen. Wie in jeder Gruppe die Gruppeneigenschaften mit zunehmendem Atomgewicht eine allmähliche Abänderung erfahren, so zeigt sich dies beim Quecksilber (mit dem hohen Atomgewicht 199) um so deutlicher,

als das zur dritten grossen Periode gehörende Zwischenglied (vergl. S. 266) nicht bekannt ist. Besonders wesentlich unterscheidet sich das Quecksilber vom Zink und Cadmium dadurch, dass es ausser den Verbindungen der Form $\overset{II}{Hg}X_2$ (den Oxydverbindungen) noch solche von der Form $\overset{I}{Hg}X$ (Oxydulverbindungen) zu bilden vermag, in denen es einwerthig functionirt. Wir begegnen hier der häufig zu beobachtenden Erscheinung, dass ein und dasselbe Metall (ähnlich wie die meisten Metalloide) Verbindungen von zwei oder mehreren verschiedenen Formen zu bilden vermag, die auf eine verschiedene Werthigkeit des Metalls zurückzuführen sind. Und zwar zeigt es sich, dass die Verbindungen ein und desselben Metalles nach verschiedenen Formen oder Typen sich häufig wesentlicher von einander unterscheiden, als die Verbindungen verschiedener Metalle nach gleichen Typen. So sind die Oxydverbindungen des Quecksilbers $\overset{II}{Hg}X_2$ den nach gleichem Typus zusammengesetzten Zink- und Cadmiumverbindungen ähnlich, während die Quecksilberoxydulverbindungen $\overset{I}{Hg}X$ mit den nach gleichem Typus constituirten Kupferoxydul- ($\overset{I}{Cu}X$) und Silberverbindungen ($\overset{I}{Ag}X$) eine grosse Aehnlichkeit zeigen. Es ergiebt sich hieraus, dass die Aehnlichkeit der Verbindungen nicht allein durch die Natur der Metalle, sondern häufig in höherem Grade durch die Formen oder Typen, nach denen sie zusammengesetzt sind, bedingt wird (vgl. S. 368).

Wie oben angenommen, ist das Quecksilber in seinen Oxydverbindungen zweiwerthig, in den Oxydulverbindungen aber einwerthig. Nach der constanten Werthigkeitslehre ist jedoch das Quecksilberatom auch in den Oxydulverbindungen zweiwerthig. Man nahm an, dass die Molecüle derselben doppelt so gross sind und dass in ihnen je zwei Hg-Atome eine zweiwerthige Gruppe bilden, wie aus folgenden Formeln ersichtlich ist:

$$\begin{array}{cccc} \begin{matrix} Hg\diagdown \\ | \quad O \\ Hg\diagup \end{matrix} & \begin{matrix} Hg-Cl \\ | \\ Hg-Cl \end{matrix} & \begin{matrix} Hg-NO_3 \\ | \\ Hg-NO_3 \end{matrix} & \begin{matrix} Hg\diagdown \\ | \quad S \\ Hg\diagup \end{matrix} \\ \text{Oxydul} & \text{Chlorür} & \text{Nitrat} & \text{Sulfür.} \end{array}$$

Indessen ist diese Auffassung nicht berechtigt, da das Moleculargewicht des Quecksilberchlorürs der Formel HgCl entspricht (s. Seite 362).

Quecksilber.

Hg = 199,8.

Das Quecksilber *(Hydrargyrum)* findet sich in der Natur hauptsächlich als Schwefelquecksilber (Zinnober), seltener gediegen, in Form kleiner Tröpfchen in Gesteinsmassen eingesprengt. Seine wichtigsten Fundorte sind Almaden in Spanien, Idria in Illyrien, Mexico, Peru, China und Japan.

Die metallurgische Abscheidung des Quecksilbers ist sehr einfach. Schwefelquecksilber wird in Flammöfen geröstet, wobei der Schwefel zu Schwefeldioxyd verbrennt und die Quecksilberdämpfe in geräumigen Kammern verdichtet werden. Oder man destillirt das Schwefelquecksilber mit Kalk oder Eisen aus gusseisernen Retorten. Das käufliche Quecksilber enthält gewöhnlich eine geringe Menge anderer Metalle aufgelöst. Um es zu reinigen, giesst man es in dünnem Strahle in eine hohe Schicht von Schwefelsäure oder verdünnter Salpetersäure, durch welche beigemengtes Zinn und Blei leichter gelöst werden als Quecksilber; schliesslich destillirt man das Quecksilber aus einer kleinen Glasretorte und presst es durch Gemsleder.

Das Quecksilber ist das einzige Metall, welches bei gewöhnlicher Temperatur flüssig ist. Sein specif. Gewicht beträgt bei 0^0 13,59. Es erstarrt bei -40^0 und krystallisirt in regulären Octaëdern; es verdampft etwas schon bei mittlerer Temperatur und siedet bei 360^0. Seine Dämpfe wirken sehr giftig. Das spec. Gewicht des Quecksilberdampfes beträgt 99,9 (H = 1) oder 6,91 (Luft = 1). Sein Moleculargewicht beträgt daher 199,9; da nun das Atomgewicht des Quecksilbers auch = 199,8, so besteht das Quecksilbermolecül, ähnlich wie das des Cadmiums (S. 355), aus nur einem Atom. Bei gewöhnlicher Temperatur verändert sich das Quecksilber nicht an der Luft; nahe der Siedetemperatur aber oxydirt es sich allmählich zu rothem Quecksilberoxyd. Salzsäure und kalte Schwefelsäure wirken auf Quecksilber nicht ein; durch heisse Schwefelsäure wird es unter Ausscheidung von Schwefeldioxyd in Quecksilbersulfat verwandelt. Durch Salpetersäure, selbst verdünnte, wird es leicht gelöst. Mit den Halogenen und mit Schwefel verbindet es sich schon bei mittlerer Temperatur.

Das Quecksilber löst fast alle Metalle (Eisen nicht) zu Legirungen, welche Amalgame genannt werden. Mit Kalium und Natrium vereinigt es sich bei gelindem Erwärmen unter Feuererscheinung. Falls der Gehalt an Kalium und Natrium

über 3% beträgt, ist die Legirung fest und krystallinisch, bei geringerem Gehalt bleibt sie flüssig. Zinnamalgam wird zur Spiegelbelegung angewandt.

Das Quecksilber bildet zwei Reihen von Verbindungen: die Oxydul- (Mercuro-), und die Oxyd- (Mercuri-) Verbindungen. Die ersteren sind nach der Form HgX zusammengesetzt. Das Quecksilber erscheint in ihnen einwerthig; wir wissen jedoch nicht, ob ihre Molecüle nicht durch die verdoppelten Formen Hg_2X_2 auszudrücken sind (vgl. S. 359). Die Oxydulverbindungen sind den Kupferoxydul- und Silberverbindungen in manchen Beziehungen ähnlich; so sind die Halogenverbindungen unlöslich und schwärzen sich im Licht. In den Oxydverbindungen HgX_2 ist das Quecksilber zweiwerthig und zeigt mit den Zink- und Cadmiumverbindungen manche Aehnlichkeit (vgl. S. 358). Die Oxydverbindungen bilden sich fast stets, wenn der mit dem Quecksilber reagirende Körper im Ueberschuss vorhanden ist; bei überschüssigem Quecksilber dagegen entstehen meist Oxydulverbindungen. Es gehen daher die Oxydverbindungen durch Aufnahme von Quecksilber in Oxydulverbindungen über, z. B.:

$$(NO_3)_2Hg + Hg = (NO_3)_2Hg_2.$$

Die Oxydulverbindungen werden durch Oxydationsmittel in Oxydverbindungen übergeführt; letztere werden umgekehrt durch reducirende Substanzen zu ersteren reducirt (s. S. 364):

Die Bildungswärme einiger Quecksilberoxydverbindungen entspricht den Symbolen:

$(Hg,O) = 30,6$ $(Hg,Cl_2) = 63,1$ $(Hg,J_2) = 34,3$ $(Hg,S) = 16,8$;

diejenige der entsprechenden Oxydulverbindungen beträgt:

$(Hg_2,O) = 42,2$ $(Hg,Cl) = 41,2$ $(Hg,J) = 24,2$ $(Hg_2,S) = —$.

Oxydulverbindungen des Quecksilbers.

Quecksilberchlorür HgCl, Mercurochlorid, Calomel, scheidet sich als weisser, amorpher Niederschlag aus, wenn man zu der Lösung von Quecksilberoxydulsalzen Salzsäure oder lösliche Chlormetalle hinzufügt. Gewöhnlich stellt man es durch Sublimation von $HgCl_2$ mit Quecksilber dar, oder man sublimirt ein Gemenge von SO_4Hg, Quecksilber und Chlornatrium:

$$SO_4Hg + 2NaCl + Hg = SO_4Na_2 + Hg_2Cl_2.$$

Es bildet dann eine strahlig krystallinische Masse (quadratische Prismen), vom specif. Gewicht 7,2. Das Quecksilberchlorür ist in Wasser, Alkohol und verdünnten Säuren unlöslich; am Licht zersetzt es sich allmählich unter Ausscheidung von Quecksilber. Erhitzt, sublimirt es ohne zu schmelzen. Durch Einwirkung starker Säuren wird es in Quecksilberoxydsalz und freies Quecksilber verwandelt.

Uebergiesst man Quecksilberchlorür mit Ammoniak, so färbt es sich schwarz (daher der Name Calomel — von καλομελας), indem es nach folgender Gleichung reagirt:

$$2HgCl + 2NH_3 = NH_4Cl + NH_2Hg_2Cl$$

Die Verbindung NH_2Hg_2Cl wird als Chlorammonium NH_4Cl betrachtet, in welchem 2H durch Hg_2 ersetzt sind.

Die Dampfdichte der Calomeldämpfe ist bei 440° = 117,6 (H = 1) gefunden worden; das Moleculargewicht beträgt daher 235,2 und entspricht der Formel HgCl (235,2). Es schien jedoch, dass die Calomeldämpfe aus einem Gemenge von Quecksilber und Quecksilberchlorid bestehen. Ein solches Gemenge muss dieselbe Dampfdichte besitzen wie HgCl:

$$\underset{1\,\text{Vol.}}{HgCl} + \underset{1\,\text{Vol.}}{HgCl} = \underset{1\,\text{Vol.}}{Hg} + \underset{1\,\text{Vol.}}{HgCl_2}$$

Die Frage, ob die Oxydulverbindungen des Quecksilbers ein oder zwei Atome Quecksilber enthalten, ob z. B. dem Calomel die Formel Hg_2Cl_2 oder HgCl zukommt, wird daher durch die directe Bestimmung seiner Dampfdichte nicht entschieden.

Die nähere Erkenntniss der Dissociationserscheinungen und speciell der Dissociationstension (s. Seite 305) hat indessen die Lösung dieser Frage ermöglicht. Die Dissociation eines Körpers wird durch Druck verhindert, also auch wenn man denselben in Gegenwart des Dampfes eines der Componenten erhitzt, in welche er sich spalten könnte. Die Bestimmung der Dampfdichte des Quecksilberchlorürs in einer Atmosphäre von Quecksilberchlorid hat nun ergeben, dass dieselbe 117,6 beträgt, also der einfachen Formel HgCl entspricht, — da eine Dissociation in diesem Falle nicht möglich ist (Fileti).

Quecksilberjodür HgJ wird durch Zusammenreiben von Quecksilber (8 Th.) mit Jod (5 Th.) erhalten, oder indem man Mercuronitrat mit Jodkalium fällt. Es bildet ein grünliches Pulver, das in Wasser und Alkohol unlöslich ist. Im Licht wird es in HgJ_2 und Hg zerlegt.

Quecksilberoxydul Hg_2O, Mercurooxyd, ist ein schwarzer Körper, der durch Einwirkung von Kali- oder Natronlauge auf Quecksilberoxydulsalz entsteht. Im Licht oder beim Erwärmen auf 100° zersetzt es sich in HgO und Hg.

Mercuronitrat NO_3Hg, salpetersaures Quecksilberoxydul, entsteht bei der Einwirkung von etwas verdünnter Salpetersäure auf überschüssiges Quecksilber in der Kälte, und krystallisirt mit 1 Mol. H_2O in grossen monoklinen Tafeln. Es löst sich leicht in mit Salpetersäure angesäuertem Wasser; durch reines Wasser aber wird es zersetzt in saures Salz, das in Lösung geht, und in das basische Salz $Hg_2\langle{}^{OH}_{NO_3}$, welches sich als gelbes Pulver ausscheidet.

Die salpetersaure Lösung des Mercuronitrats oxydirt sich an der Luft und geht allmählich in Mercurinitrat über; man verhindert dies, indem man zu der Lösung metallisches Quecksilber hinzufügt, wodurch das gebildete Oxydsalz wieder in Oxydulsalz verwandelt wird: $(NO_3)_2Hg + Hg = (NO_3)_2Hg_2$.

Mercurosulfat SO_4Hg_2, schwefelsaures Quecksilberoxydul, bildet sich beim schwachen Erwärmen von überschüssigem Quecksilber mit Schwefelsäure; es scheidet sich als krystallinischer, in Wasser schwer löslicher Niederschlag aus, wenn man der Lösung von Mercuronitrat Schwefelsäure hinzufügt. Beim Erhitzen schmilzt es und zersetzt sich unter Bildung von SO_2, O_2 und Hg.

Mercurosulfid Hg_2S, Quecksilbersulfür, wird durch Kaliumhydrosulfid aus der verdünnten Lösung von Mercuronitrat als schwarzer Niederschlag gefällt. Bei gelindem Erwärmen zersetzt es sich in HgS und Quecksilber.

Oxydverbindungen des Quecksilbers.

Quecksilberchlorid $HgCl_2$, Mercurichlorid, Sublimat, bildet sich beim Auflösen von Quecksilberoxyd in Salzsäure, oder von metallischem Quecksilber in Königswasser. Im Grossen wird es durch Sublimation eines Gemenges von Mercurisulfat mit Kochsalz gewonnen:

$$SO_4Hg + 2NaCl = HgCl_2 + SO_4Na_2.$$

Es krystallisirt aus Wasser in feinen rhombischen Prismen und löst sich bei mittlerer Temperatur in 15 Theilen, bei 100° in 2 Theilen Wasser; in Alkohol ist es noch leichter löslich. Specif. Gewicht 5,4. Es schmilzt bei 265° und siedet gegen 293°. Sein kritischer Druck liegt bei 420 Mm. (vgl. S. 249). Die Dampfdichte beträgt 135,2 (H = 1), entsprechend der Molecularformel $HgCl_2$(= 270,5):

$$\underset{1\ \text{Vol.}}{Hg} + \underset{1\ \text{Vol.}}{Cl_2} = \underset{1\ \text{Volum.}}{HgCl_2}$$

Durch reducirende Substanzen, wie SO_2 und $SnCl_2$, wird das Quecksilberchlorid in unlösliches Quecksilberchlorür verwandelt:

$$2HgCl_2 + SO_2 + 2H_2O = Hg_2Cl_2 + SO_4H_2 + 2HCl.$$

Durch Zinnchlorür wird in gleicher Weise zuerst Hg_2Cl_2 gefällt ($2HgCl_2 + SnCl_2 = Hg_2Cl_2 + SnCl_4$), welches dann durch überschüssiges Zinnchlorür zu metallischem Quecksilber reducirt wird: $Hg_2Cl_2 + SnCl_2 = 2Hg + SnCl_4$.

Das Quecksilberchlorid besitzt grosse Neigung, mit Chlormetallen Doppelsalze zu bilden, z. B. $HgCl_2.KCl + H_2O$. Fügt man zu seiner Lösung Ammoniak, so wird ein schwerer, weisser Niederschlag NH_2HgCl gefällt, der weisses Praecipitat genannt wird. Man betrachtet diesen Körper als ein Derivat des Chlorammoniums, in welchem 2 Atome Wasserstoff durch ein zweiwerthiges Quecksilberatom ersetzt sind, und nennt ihn auch Mercurammonium-chlorid. Mit Salmiak bildet dieser Körper die Verbindung $NH_2HgCl.NH_4Cl$, deren Structur durch die Formel $Hg\begin{matrix}\diagup NH_3Cl \\ \diagdown NH_3Cl\end{matrix}$ ausgedrückt wird. Aehnliche Mercurammonium-Verbindungen sind vielfach bekannt.

Quecksilberjodid HgJ_2, Mercurijodid, entsteht durch directe Vereinigung von Quecksilber mit Jod. Fügt man zu der Lösung von Quecksilberchlorid Jodkalium, so scheidet sich HgJ_2 als gelber Niederschlag aus, der sogleich roth wird. In $HgCl_2$ und in KJ-Lösung ist das HgJ_2 leicht löslich; aus Alkohol krystallisirt es in schön rothen quadratischen Octaëdern. Erwärmt man das trockene HgJ_2 auf 150^0, so wird es plötzlich gelb, schmilzt und sublimirt in gelben glänzenden Nadeln des rhombischen Systems. Berührt man die gelben Nadeln mit einem festen Körper, so werden sie unter Wärmeausscheidung roth und verwandeln sich in ein Aggregat von quadratischen Octaëdern. Das Quecksilberjodid ist mithin dimorph.

Quecksilberoxyd HgO, Mercurioxyd, wird durch andauerndes Erhitzen von metallischem Quecksilber nahe seiner Siedetemperatur an der Luft, oder durch Glühen von Mercuro- oder Mercurinitrat erhalten, als ein rothes krystallinisches Pulver, vom specif. Gewicht 11,2. Fügt man zu der Lösung von $HgCl_2$ Natronlauge, so scheidet sich Quecksilberoxyd als gelber, amorpher Niederschlag aus. Beide Modificationen werden beim Erhitzen schwarz, beim Erkalten aber gelbroth. Gegen 400^0 zerfällt HgO in Quecksilber und Sauerstoff.

Das Quecksilberoxyd vereinigt sich direct mit Ammoniak zu dem Körper $2HgO.NH_3$, der beim Erhitzen heftig explodirt.

Mercurinitrat $(NO_3)_2Hg$, salpetersaures Quecksilberoxyd, ist nur schwierig in reinem Zustande zu erhalten, da es grosse Neigung besitzt basische Salze zu bilden. Seine Lösung entsteht beim Auflösen von Quecksilber oder Quecksilberoxyd in überschüssiger heisser Salpetersäure. Beim Verdünnen der Lösung mit Wasser scheidet sich das basische Salz $(NO_3)_2Hg.2HgO.H_2O$ aus, das durch Kochen mit Wasser in reines Quecksilberoxyd verwandelt wird.

Mercurisulfat SO_4Hg, schwefelsaures Quecksilberoxyd, entsteht beim Erwärmen von Quecksilber oder Quecksilberoxyd mit überschüssiger concentrirter Schwefelsäure und bildet eine unlösliche, weisse, krystallinische Masse, die beim Erhitzen gelb wird. Mit wenig Wasser bildet es das Hydrat $SO_4Hg + H_2O$, welches durch mehr Wasser zersetzt wird, in Schwefelsäure und in das gelbe, unlösliche basische Salz $SO_4Hg.2HgO$ (*Turpetum minerale*).

Mit den Sulfaten der Alkalimetalle bildet Mercurisulfat Doppelsalze, z. B. $SO_4Hg.SO_4K_2 + 6H_2O$, welche mit den entsprechenden Doppelsalzen der Magnesiumgruppe isomorph sind (Seite 349).

Mercurisulfid HgS, Quecksilbersulfid, findet sich in der Natur als Zinnober, meist in strahlig krystallinischen Massen von dunkelrother Farbe. Künstlich erhält man es durch Zusammenreiben von Quecksilber mit Schwefelblumen und Wasser, oder durch Fällen einer Lösung von Quecksilberoxydsalz mit Schwefelwasserstoff, als einen schwarzen amorphen Niederschlag. Erhitzt man das schwarze Quecksilbersulfid bei Abschluss von Luft, so sublimirt es als dunkelrothe Masse, von strahlig krystallinischer Structur, welche dem natürlichen Zinnober ganz ähnlich ist. Eine ähnliche Umwandlung der schwarzen Modification in die rothe erreicht man durch längeres Erwärmen derselben mit einer Lösung von Schwefelkalium oder Schwefelammonium auf 50^0. Das so erhaltene rothe Quecksilbersulfid wird als künstlicher Zinnober in der Malerei angewandt.

Die Quecksilberverbindungen können leicht durch folgende Reactionen erkannt werden. Glüht man sie mit trockenem Natriumcarbonat, so entweicht Quecksilber, welches (wenn man die Operation in einem Reagirgläschen ausführt) sich an den Wänden

in metallischen Tröpfchen absetzt. Zinn, Kupfer, Zink scheiden aus den Quecksilberlösungen metallisches Quecksilber aus; taucht man in dieselben ein reines Kupferblech, so setzt sich das Quecksilber als grauer Ueberzug ab, der nach dem Reiben metallglänzend wird. Die Oxydulverbindungen lassen sich von den Oxydverbindungen durch ihre Fällbarkeit mittelst Salzsäure unterscheiden.

Kupfer, Silber und Gold.

Kupfer, Silber und Gold stehen der Grösse ihrer Atomgewichte nach in einer ähnlichen Beziehung zu den Metallen der Alkaligruppe, speciell zum Natrium, wie Zink, Cadmium und Quecksilber zum Magnesium:

Na = 23	Mg = 23,9
Cu = 63,2	Zn = 64,9
Ag = 107,6	Cd = 111,9
Au = 196,2	Hg = 199,8.

Sie nehmen eine ganz analoge Stellung in den drei grossen Perioden des periodischen Systems der Elemente ein (vgl. S. 266) und bilden den Uebergang von den Elementen der Gruppe VIII, speciell vom Nickel, Palladium und Platin, zu den weniger basischen Elementen der Gruppe II — dem Zink, Cadmium und Quecksilber:

Ni = 58,6	Cu = 63,2	Zn = 64,9
Pd = 106,2	Ag = 107,6	Cd = 111,9
Pt = 194,3	Au = 196,2	Hg = 199,8.

Diese mittlere Stellung der drei zu besprechenden Elemente zeigt sich deutlich in ihrem ganzen physikalischen Verhalten. Während die Elemente der Gruppe VIII, mit den letzten Gliedern Ni, Pd und Pt, sehr schwer schmelzbar und nicht flüchtig sind, bilden Cu, Ag und Au ihrer Schmelzbarkeit und Flüchtigkeit nach den Uebergang zu den leicht schmelzbaren und flüchtigen Elementen Zn, Cd und Hg. Eine gleiche mittlere Stellung nehmen sie auch nach ihren Ausdehnungscoefficienten, nach ihren Atomvolumen (vgl. S. 278) und nach andern physikalischen Eigenschaften ein. Es ist bemerkenswerth, dass die Leitungsfähigkeit für Wärme und Electricität im Cu, Ag und Au ein Maximum erreicht.

Wie die physikalischen Eigenschaften der freien Elemente, so werden auch die Eigenschaften ihrer Verbindungen und nament-

lich die Verbindungsformen, welche auf der Werthigkeit der Elemente beruhen, durch die Stellung derselben im periodischen System in weitem Masse bestimmt. Der zweifachen Periodicität der grossen Perioden entsprechend (vgl. S. 268), schliessen sich Cu, Ag und Au der Gruppe I und speciell dem Natrium an, ebenso wie die nächstfolgenden Elemente Zn, Cd und Hg sich der Gruppe II und dem Magnesium anreihen. Dem entsprechend bilden Cu, Ag und Au, gleich dem Natrium, Verbindungen der Form $\overset{I}{Me}X$, in denen sie einwerthig erscheinen. Einige dieser Verbindungen sind isomorph; so krystallisiren NaCl, CuCl und AgCl in Formen des regulären Systems. Ebenso ist das Silbersulfat SO_4Ag_2 isomorph mit Natriumsulfat SO_4Na_2; desgleichen einige andere Salze dieser beiden Metalle. Ferner bilden Cu und Ag, gleich den Alkalimetallen, sog. Sub- oder Quadrantoxyde: Na_4O, Cu_4O, Ag_4O.

Aber auf diese wenigen, so zu sagen äusseren Eigenschaften beschränkt sich auch beinahe die Aehnlichkeit von Cu, Ag und Au mit dem Natrium. Aehnlich wie die Schwermetalle Zn, Cd und Hg vielen Eigenschaften nach von dem Leichtmetall Magnesium differiren (S. 346), ebenso unterscheiden sich auch, und zwar in noch höherem Grade, die ein hohes specif. Gewicht besitzenden Metalle Kupfer, Silber und Gold von dem leichten Alkalimetall Natrium. Sie zeigen alle den Schwermetallen zukommenden Eigenschaften, die sich namentlich in der Unlöslichkeit der Oxyde, Sulfide und vieler Salze ausprägen. Ihr vom Natrium abweichender Charakter erklärt sich daraus, dass sie wesentlich den drei grossen Perioden angehören und nur in entfernterem Grade sich den Alkalimetallen nebenordnen. Besonders abweichend ist das Verhalten des Goldes, mit dem hohen Atomgewicht 196,2, welches hierin ganz dem Quecksilber entspricht (vgl. 359).

In den nach der Form $\overset{I}{Me}X$ constituirten Verbindungen, in denen sie einwerthig erscheinen, zeigen Kupfer, Silber und Gold, ihren physikalischen wie auch chemischen Eigenschaften nach, grosse Aehnlichkeit. So sind die Chloride CuCl, AgCl und AuCl farblos und in Wasser unlöslich, lösen sich aber in Salzsäure, Ammoniak, unterschwefligsauren Alkalien etc., und bilden ganz ähnliche Doppelverbindungen. Während das Silber aber nur Verbindungen der Form $\overset{I}{Ag}X$ eingeht, vermögen Kupfer und Gold Verbindungen noch anderer Form zu geben; und zwar bil-

det das Kupfer ausser den Oxydul- oder Cuproverbindungen $\overset{I}{Cu}X$ noch die Oxyd- oder Cupriverbindungen $\overset{II}{Cu}X_2$, in denen es zweiwerthig erscheint. Diese Oxydverbindungen des Kupfers sind viel beständiger als die Oxydulverbindungen und stellen die gewöhnlichen Salze des Kupfers dar. Das Gold dagegen bildet ausser den Oxydulverbindungen $\overset{I}{Au}X$ noch solche der Form $\overset{III}{Au}X_3$ (Oxyd- oder Auriverbindungen, in denen es dreiwerthig auftritt (verg. Thalliumgruppe).

Während in den Oxydulverbindungen Kupfer und Gold dem Silber (und in entfernterem Grade dem Natrium) analog sind, zeigen die Oxydverbindungen des Kupfers eine grosse Aehnlichkeit mit den Verbindungen der Metalle der Magnesiumgruppe und anderer Metalle in ihrer zweiwerthigen Verbindungsform. So sind die schwefelsauren Salze von Magnesium, Zink, Kupferoxyd (CuO), Eisenoxydul (FeO), Nickeloxydul (NiO), Kobaltoxydul (CoO), Manganoxydul (MnO) ganz gleich constituirt, einander sehr ähnlich und isomorph, und bilden mit den Alkalisulfaten ganz analoge Doppelsalze (vgl. S. 349). Ebenso sind die kohlensauren Salze ($\overset{II}{Me}CO_3$), die chlorsauren und bromsauren Salze ($\overset{II}{Me}Cl_2O_6 + 6H_2O$) und andere gleich constituirt und isomorph. Das Gold dagegen zeigt in seinen Oxydverbindungen $\overset{III}{Au}X_3$ einige Aehnlichkeit mit den Verbindungen des Aluminiums ($\overset{III}{Al}X_3$), Indiums ($\overset{III}{In}X_3$) und anderer Metalle nach ihrer dreiwerthigen Verbindungsform. Wir finden hier, wie schon beim Quecksilber (S. 359), dass die Aehnlichkeit der Verbindungen der Metalle durch die Gleichheit der Formen oder Typen, nach denen sie zusammengesetzt sind, d. h. durch die Werthigkeit der Metalle bedingt wird. Wenn ein Metall mehrere Verbindungsreihen nach verschiedenen Typen bildet, so ist gewöhnlich jede Reihe mehr oder weniger den nach gleichem Typus gebildeten Verbindungen anderer Metalle ähnlich. In dieser Weise zeigt sich die Aehnlichkeit der Verbindungen folgender Typen oder Verbindungsstufen:

Na_2O Natriumoxyd	Ag_2O Silberoxyd	Cu_2O Kupferoxydul	Au_2O Goldoxydul	Tl_2O Thalliumoxydul
MgO Magnesiumoxyd	ZnO Zinkoxyd	CuO Kupferoxyd	FeO Eisenoxydul	HgO Quecksilberoxyd

Al_2O_3	Fe_2O_3	Au_2O_3	Tl_2O_3
Aluminiumoxyd	Eisenoxyd	Goldoxyd	Thalliumoxyd.

Der mit der Verbindungsstufe oder der Werthigkeit der Metalle wechselnde Charakter ihrer Verbindungen spricht sich, wie wir sehen werden, besonders deutlich beim Chrom, Mangan und Eisen aus. In der einwerthigen Verbindungsstufe zeigen auch die Schwermetalle einen stark positiven basischen Charakter. So sind Silberoxyd (Ag_2O) und Thalliumoxydul (Tl_2O) starke Basen, die mit Säuren neutral reagirende Salze bilden, und auch das Kupferoxydul und Goldoxydul sind stärker basisch als ihre höheren Oxydationsformen. In der dreiwerthigen Verbindungsstufe tritt schon ein metalloider Charakter der Metalle, der säureähnliche ihrer Oxyde hervor. So kann in den Hydroxylverbindungen des Aluminiums, Indium und Goldes, $Al(OH)_3$, $In(OH)_3$, Wasserstoff durch Alkalimetalle vertreten werden, ähnlich wie in der Borsäure $B(OH)_3$. Die höhern Oxydationsstufen der Metalle zeigen, gleich denen der Metalloide, einen ausgesprochen säureähnlichen Charakter (wie PbO_2, PtO_2, CrO_3, FeO_3), welcher nur durch ein hohes Atomgewicht des Metalles abgeschwächt wird (wie in PbO_2 und PtO_2). In geringerem, wenn auch nicht unwesentlichem Maasse, wird der Charakter der Verbindung durch die Stellung der Elemente im periodischen System beeinflusst. Demnach sind die Eigenschaften der Metallverbindungen nicht nur durch die Natur der Metalle, sondern bis zu einem hohen Grade durch die Verbindungsformen beeinflusst. Die Verbindungsformen der Elemente und speciell der Metalle werden aber, wenn auch nicht vollständig, so doch bis zu einem bedeutenden Grade durch das periodische System, wie es schon bis jetzt erschlossen ist, geregelt (vgl. S. 273 und 402).

Das Zusammengehören von Cu, Ag und Au zu einer analogen Gruppe äussert sich auch in der Bildungswärme ihrer Verbindungen von der Form MeX:

(Na,Cl = 97,6	(Na_2,O) = 100,2	(Na_2,S) = 88,0
(Cu,Cl) = 32,8	(Cu_2,O) = 40,8	(Cu_2,S) = 20,2
(Ag,Cl) = 29,3	(Ag_2,O) = 5,9	(Ag_2,S) = 5,3
(Au,Cl) = 5,8	(Au_2,O) = —	(Au_2,S) = —.

Es finden hier mithin ganz ähnliche Verhältnisse statt, wie bei den Elementen der Zinkgruppe (S. 357) und lassen sich aus den thermischen Daten ganz analoge Schlüsse in Betreff der Affinitätsverhältnisse ziehen. So z. B. vermag Kupfer wohl concentrirte nicht aber ver-

dünnte Salzsäure zu zersetzen. Die Bildungswärme einiger Kupferoxydverbindungen beträgt:

$(Cu,O) = 37,1$ $(Cu,Cl_2) = 51,6$ $(Cu,Cl_2,Aq) = 62,7$ $(Cu,S,O_4) = 182$.

Kupfer.

$Cu = 63,2$.

In gediegenem Zustande findet sich das Kupfer, häufig in Würfeln und Octaëdern krystallisirt, in beträchtlichen Massen in Amerika, China, Japan, wie auch in Schweden und am Ural. Von seinen Erzen sind die wichtigsten und verbreitetsten: Rothkupfererz (Kupferoxydul Cu_2O), Malachit und Lasur (basische Kupfercarbonate), Kupferglanz (Cu_2S) und besonders Kupferkies oder Buntkupfererz ($CuFeS_2$).

Metallurgie des Kupfers. Die Gewinnung des Kupfers aus seinen sauerstoffhaltigen Erzen ist sehr einfach: beim Glühen der Erze mit Kohle wird metallisches Kupfer ausgeschmolzen. Complicirter ist die Verarbeitung der schwefelhaltigen Erze. Die zerkleinerten Erze werden zuerst an der Luft geröstet, wobei Schwefelkupfer theilweise zu Kupferoxyd oxydirt wird. Die Masse wird hierauf mit Sand, kieselerdehaltigen Flussmitteln und Kohle stark geglüht, wodurch das Schwefeleisen zu Eisenoxyd oxydirt wird und in die Schlacke übergeht. Durch mehrmalige Wiederholung dieses Processes erhält man den sog. Kupferstein — ein Gemenge von Schwefelkupfer mit Kupferoxyd. Der Kupferstein wird mehrfach geröstet und geglüht, wobei durch Einwirkung von Kupferoxyd auf Schwefelkupfer metallisches Kupfer gebildet wird:

$$2CuO + CuS = 3Cu + SO_2.$$

Das ausgeschmolzene Kupfer wird dann nochmals, um es vom Kupferoxyd zu befreien, mit Kohle verschmolzen.

Um chemisch reines Kupfer zu erhalten, erhitzt man reines Kupferoxyd im Wasserstoffstrome, oder man zersetzt die Lösung von Kupfersulfat auf galvanischem Wege.

Das metallische Kupfer besitzt die charakteristische rothe Farbe; in dünnen Blättchen lässt es grünes Licht durchscheinen. Es ist ziemlich weich und dehnbar, und besitzt das specif. Gewicht 8,9. Es schmilzt gegen 1054^0 und verdampft im Knallgasgebläse. In trockener Luft bleibt es unverändert, in feuchter bedeckt es sich allmählich mit einer grünen Schicht von Kupfercarbonat (Grünspan). Beim Erhitzen oxydirt es sich zu schwarzem Kupferoxyd.

Durch verdünnte Salzsäure oder Schwefelsäure wird Kupfer nicht verändert; wenn es aber mit diesen Säuren befeuchtet der Luft ausgesetzt ist, so absorbirt es Sauerstoff und löst sich allmählich auf. Aehnlich löst es sich auch in Ammoniakwasser. Durch heisse concentrirte Schwefelsäure wird es unter Entwicklung von Schwefeldioxyd zu Kupfersulfat gelöst. In verdünnter Salpetersäure löst es sich schon in der Kälte unter Entwicklung von Stickstoffoxyd. Aus den wässerigen Lösungen der Kupfersalze wird durch Zink und Eisen, ferner auch durch Phosphor metallisches Kupfer ausgeschieden.

Das Kupfer bildet zwei Reihen von Verbindungen, welche Kupferoxydul-(Cupro-) und Kupferoxyd-(Cupri-)Verbindungen genannt werden. In den Oxydverbindungen ist das Kupfer zweiwerthig:

$$CuO \quad CuCl_2 \quad Cu(OH)_2 \quad SO_4Cu.$$

Dieselben sind viel beständiger als die Oxydulverbindungen; es gehören zu ihnen die gewöhnlichen Salze des Kupfers. Sie gleichen in vielen Beziehungen den Verbindungen der andern zweiwerthigen Metalle, namentlich denen der Magnesiumgruppe und den Oxydulverbindungen des Eisens (FeO), Mangans (MnO), Cobalts und Nickels (vgl. S. 368).

Die Oxydulverbindungen des Kupfers sind dagegen sehr unbeständig und gehen leicht an der Luft durch Sauerstoffaufnahme in Oxydverbindungen über. Sie zeigen einige Aehnlichkeit mit den Quecksilberoxydulverbindungen (S. 359) und besitzen eine analoge Zusammensetzung:

$$CuCl \quad CuJ \quad Cu_2O \quad Cu_2S.$$

Sauerstoffsalze des Kupferoxyduls sind jedoch nicht bekannt.

Den gegebenen Formeln entsprechend ist das Kupfer in seinen Oxydulverbindungen, gleich dem Silber, einwerthig. Es ist indessen fraglich, ob diese Formeln die wahren Moleculargrössen ausdrücken. Gewöhnlich nimmt man an, dass die Molecüle der Kupferoxydulverbindungen, gleich denen der Quecksilberoxydulverbindungen (S. 391), den verdoppelten Formeln entsprechen, dass auch in ihnen das Kupferatom zweiwerthig ist, und dass sie eine, aus zwei Kupferatomen gebildete, zweiwerthige Gruppe enthalten — wie aus nachstehenden Formeln ersichtlich:

$$Cu_2Cl_2 \text{ oder } \begin{array}{c} CuCl \\ | \\ CuCl \end{array} \qquad\qquad Cu_2O \text{ oder } \begin{array}{c} Cu \\ | \\ Cu \end{array}\!\!>O$$

Kupferchlorür — Kupferoxydul.

Eine Bestätigung für diese Annahme kann in der Dampfdichte des Kupferchlorürs gefunden werden, welche der Formel Cu_2Cl_2 entspricht (vergl. S. 380).

Oxydulverbindungen des Kupfers.

Kupferoxydul Cu_2O, Cuprooxyd, findet sich als Rothkupfererz meist in regulären Octaëdern krystallisirt. Künstlich erhält man es durch Kochen einer Lösung von Kupfersulfat und Traubenzucker mit Kalilauge, wobei es sich als ein krystallinisches, hellrothes Pulver ausscheidet. An der Luft verändert es sich nicht. In Ammoniakwasser ist es leicht löslich; die Lösung absorbirt Sauerstoff und färbt sich unter Kupferoxydbildung blau. Bei der Einwirkung von Schwefelsäure und anderen Sauerstoffsäuren bildet es Kupferoxydsalze, indem die Hälfte des Kupfers metallisch ausgeschieden wird:

$$Cu_2O + SO_4H_2 = SO_4Cu + Cu + H_2O.$$

Das Hydrat $Cu_2(OH)_2$ wird aus der Lösung von Cu_2Cl_2 in Salzsäure durch Alkalien als ein gelbes Pulver gefällt, das sich an der Luft zu Cuprihydrat oxydirt.

Kupferchlorür CuCl oder Cu_2Cl_2, Cuprochlorid, entsteht beim Verbrennen von metallischem Kupfer in Chlorgas (neben $CuCl_2$), beim Ueberleiten von HCl über Kupfer in mässiger Glühhitze, beim Kochen der Lösung von Kupferchlorid mit Kupfer ($CuCl_2 + Cu = Cu_2Cl_2$), und bei der Einwirkung vieler reducirender Substanzen auf Kupferchlorid. Am leichtesten erhält man es, wenn man in die concentrirte Lösung von Kupfersulfat und Chlornatrium Schwefeldioxyd leitet, wobei es sich als ein weisses, glänzendes Pulver ausscheidet, das aus kleinen Tetraëdern besteht. Es schmilzt bei 430° und destillirt gegen 1000°; seine Dampfdichte entspricht der Formel Cu_2Cl_2. An der Luft färbt es sich durch Sauerstoffaufnahme rasch grün, indem basisches Kupferchlorid $Cu\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup Cl}{\diagdown OH}$ gebildet wird. Das Kupferchlorür löst sich leicht in concentrirter Salzsäure und in Ammoniak; beide Lösungen besitzen die charakteristische Eigenschaft Kohlenoxydgas zu absorbiren.

Kupferjodür CuJ oder Cu_2J_2, Cuprojodid, wird aus den löslichen Kupferoxydsalzen durch Jodkalium gefällt:

$$SO_4Cu + 2KJ = SO_4K_2 + CuJ + J.$$

Indem man das mitgefällte Jod mittelst Aether auszieht, erhält man es als ein graues, in Säuren unlösliches Pulver.

Kupfersulfür Cu_2S, Cuprosulfid, findet sich in der Natur als Kupferglanz in Formen des rhombischen Systems krystallisirt. Es entsteht beim Verbrennen von Kupfer in Schwefeldampf und beim Erhitzen von Kupfersulfid im Wasserstoffstrome; nach dem Schmelzen erstarrt es zu Krystallen des regulären Systems. Mit Schwefelsilber verbunden, bildet es den Kupfersilberglanz $\left.\begin{matrix}Cu\\Ag\end{matrix}\right\}S$ oder $Cu_2S.Ag_2S$, der mit dem Kupferglanz isomorph ist.

Zu den Verbindungen des einwerthigen Kupfers gehört auch der Kupferwasserstoff CuH oder Cu_2H_2. Er scheidet sich als gelber, bald braun werdender amorpher Niederschlag aus, wenn man die Lösung von Kupfersulfat mit unterphosphoriger Säure erwärmt. Schon bei 60^0 zerfällt er in Kupfer und Wasserstoff. Mit Salzsäure bildet er Kupferchlorür: $CuH + HCl = CuCl + H_2$.

Kupfersuboxyd Cu_4O, oder -quadrantoxyd, entspricht dem Kaliumsuboxyd. Fügt man zu der Lösung von Kupfersulfat eine alkalische Lösung von Zinnchlorür im Ueberschuss, so scheidet sich zuerst Cuprihydroxyd aus, das weiter zu Cuprohydrat und dann zu Suboxyd reducirt wird. Letzteres bildet ein olivengrünes Pulver, das sich leicht oxydirt und durch Schwefelsäure in $CuSO_4$ und 3Cu zerlegt wird.

Oxydverbindungen des Kupfers.

Die vom Kupferoxyd derivirenden Salze (Cuprisalze) sind in ihren Krystallwasserverbindungen gewöhnlich blau oder grün gefärbt; im wasserfreien Zustande sind sie meist farblos.

Kupferhydroxyd $Cu(OH)_2$, Cuprihydroxyd, scheidet sich als voluminöser, bläulicher Niederschlag aus, wenn man zu den löslichen Kupfersalzen Kali- oder Natronlauge zufügt. Beim Erwärmen, selbst unter Wasser, verliert es Wasser und verwandelt sich in schwarzes Kupferoxyd.

Kupferoxyd CuO, Cuprioxyd, wird gewöhnlich durch Glühen von Kupferspähnen an der Luft, oder auch durch Glühen von Kupfernitrat dargestellt und bildet ein schwarzes amorphes Pulver, das bei hoher Temperatur zusammensintert und metallglänzend wird. Beim Erhitzen mit organischen Substanzen oxydirt es

deren Kohlenstoff zu Kohlendioxyd und den Wasserstoff zu Wasser, wobei es selbst zu metallischem Kupfer reducirt wird; es beruht hierauf die Anwendung des Kupferoxyds zur Analyse der Kohlenstoffverbindungen.

Das Oxyd und das Hydroxyd des Kupfers lösen sich in Ammoniak mit dunkelblauer Farbe. Die Lösung besitzt die Eigenschaft, Holzfaserstoff (Papier, Baumwolle) zu lösen — Schweizer'sches Reagenz.

Kupferchlorid $CuCl_2$, Cuprichlorid, wird durch Auflösen von Kupferoxyd oder Kupfercarbonat in Salzsäure erhalten. Es krystallisirt aus Wasser mit 2 Mol. H_2O in hellgrünen rhombischen Nadeln und ist in Wasser und Alkohol leicht löslich. Beim Erhitzen verliert das Hydrat Wasser und giebt wasserfreies Kupferchlorid, welches bei der Rothglühhitze in Chlor und Kupferchlorür zersetzt wird. Mit Chlorkalium und Chlorammonium bildet es schön krystallisirende Doppelsalze.

Kupferbromid ist dem Chlorid ganz ähnlich; das Jodid ist nicht bekannt, da es bei seiner Bildung sogleich in Kupferjodür und Jod zerfällt (S. 373).

Kupfersulfat $SO_4Cu + 5H_2O$, schwefelsaures Kupfer, Cuprisulfat, gewöhnlich Kupfervitriol genannt, kann durch Auflösen von Kupfer in concentrirter Schwefelsäure erhalten werden. Im Grossen gewinnt man es durch Rösten von Kupferglanz. Es bildet grosse blaue Krystalle des triklinischen Systems, welche an der Luft etwas verwittern. Bei 100^0 verliert es $4H_2O$; das fünfte Molecül Wasser scheidet sich erst über 200^0 aus. Das wasserfreie Salz ist farblos, absorbirt sehr begierig Wasser und bildet wieder das blaue Krystallhydrat.

Obgleich das Kupfersulfat nur mit $5H_2O$ krystallisirt, vermag es doch, ganz wie die Sulfate der Magnesiumgruppe (S. 349), mit Kalium- und Ammoniumsulfat Doppelsalze zu bilden, welche mit $6H_2O$ krystallisiren und mit den Doppelsalzen der Metalle der Magnesiumgruppe isomorph sind.

Das Kupfersulfat wird in der Galvanoplastik angewandt. Zersetzt man seine Lösung durch den galvanischen Strom, so scheidet sich am negativen Pol Kupfer aus, welches auf den mit der Electrode verbundenen leitenden Gegenständen sich in gleichmässiger Schicht absetzt.

Fügt man zu der Lösung des Kupfersulfates Ammoniak, bis zur Wiederauflösung des anfangs gefällten Kupferhydroxydes, so erhält man eine dunkelblaue Flüssigkeit, aus welcher durch Alkohol ein dunkelblauer krystallinischer Niederschlag von der Zu-

sammensetzung $SO_4Cu.4NH_3 + H_2O$ gefällt wird. Auf 150° erhitzt, verliert dieser Körper Wasser und 2 Mol. NH_3, und verwandelt sich in $SO_4Cu.2NH_3$. Man nimmt an, dass diese Körper Ammoniumsalze sind, in denen ein Theil des Wasserstoffs durch Kupfer ersetzt ist, und nennt sie Cuprammonium-Verbindungen, z. B.:

$$SO_4\begin{matrix}\diagup NH_3 \diagdown \\ \diagdown NH_3 \diagup\end{matrix}Cu$$

Cuprammoniumsulfat.

Die anderen löslichen Kupfersalze geben mit Ammoniak ganz analoge Verbindungen.

Kupfernitrat $(NO_3)_2Cu$, salpetersaures Kupfer, krystallisirt mit 3 und 6 Molecülen Wasser, besitzt eine dunkelblaue Farbe und ist in Wasser und Alkohol leicht löslich. Beim Erhitzen hinterlässt es Kupferoxyd.

Kupfercarbonate. Das neutrale Salz CO_3Cu ist nicht bekannt. Fügt man zu der warmen Lösung eines Kupfersalzes Natriumcarbonat, so scheidet sich das basische Carbonat $CO_3Cu.Cu(OH)_2$ oder $CO\begin{matrix}\diagup O.Cu.OH \\ \diagdown O.Cu.OH\end{matrix}$ als grüner Niederschlag aus. In der Natur kommt diese Verbindung als Malachit vor, in grössern Mengen namentlich in Sibirien.

Ein anderes basisches Salz $2CO_3Cu.Cu(OH)_2$ bildet den schön blauen Kupferlasur.

Kupferarsenit $(AsO_3)_2Cu$, arsenigsaures Kupfer, scheidet sich als schön hellgrüner Niederschlag aus, wenn man zu der Lösung eines Kupfersalzes Natriumarsenit hinzufügt. Unter dem Namen Scheele's Grün fand es früher als Farbe ausgedehnte Anwendung, wird aber gegenwärtig wegen seiner Giftigkeit durch andere grüne Farben (wie Guignetsgrün und Anilingrün) ersetzt.

Kupfersulfid CuS wird durch Schwefelwasserstoff aus Kupferlösungen als schwarzer Niederschlag gefällt, der in verdünnten Säuren unlöslich ist. Im feuchten Zustande oxydirt es sich an der Luft langsam zu Kupfersulfat. Im Wasserstoffstrome erhitzt, bildet es Kupfersulfür Cu_2S.

Legirungen des Kupfers. Reines Kupfer ist sehr dehnbar und lässt sich leicht walzen und zu feinem Draht ausziehen. Es kann aber nicht gut in Formen gegossen werden, da es sich beim Abkühlen ungleichmässig zusammenzieht und die Formen nicht ausfüllt. Man gebraucht daher zu Gusswaaren Legirungen

des Kupfers, welche ausserdem noch andere technisch schätzbare Eigenschaften besitzen.

Die wichtigsten Kupferlegirungen sind folgende:

Das Messing besteht aus 3 Theilen Kupfer und 1 Theil Zink, besitzt eine gelbe Farbe und ist beträchtlich härter als reines Kupfer. Gewöhnlich wird dem Messing noch 1—2% Blei zugefügt, wodurch seine Bearbeitung auf der Drehbank erleichtert wird. Das Tomback enthält nur 15% Zink und hat eine goldähnliche Farbe. Die Legirung von 1 Th. Zink und 5,5 Kupfer dient zur Darstellung des unächten Blattgoldes.

Die Legirungen des Kupfers mit Zinn heissen Bronze. Die modernen Bronzen enthalten meist auch Zink und Blei; die japanesischen auch Silber und Gold. Die Kanonenbronze enthält 90% Cu und 10% Sn; das Glockenmetall enthält 20—25% Zinn.

Das sog. Neusilber oder Argentan ist eine Legirung von Kupfer, Zink und Nickel (siehe letzteres). Die deutschen Kupfermünzen bestehen aus 95% Cu, 4% Sn und 1% Zn.

Von den neueren, in der Technik Anwendung findenden Kupferlegirungen seien erwähnt:

Die Phosphorbronze (von Künzel) besteht aus 90 Th. Kupfer, 9 Th. Zinn und 0,5—0,8 Th. Phosphor, durch welches letztere die Härte, Festigkeit und Widerstandsfähigkeit gegen Oxydation beträchtlich erhöht wird. Sie dient namentlich zur Darstellung von Axenlagern und verschiedenen Maschinentheilen. Die Siliciumbronze, welche an Stelle des Phosphors Silicium enthält, zeichnet sich durch grosse Festigkeit und Leitungsfähigkeit aus und wird zu Telephondrähten verwendet.

Manganbronze. Das aus 70% Kupfer und 30% Mangan bestehende sogenannte Cupromangan (von Létrange) lässt sich mit Kupfer und verschiedenen Kupferlegirungen zusammenschmelzen und verleiht denselben grosse Härte und Festigkeit; letztere finden namentlich zu Schiffschrauben Anwendung. Ueber Aluminiumbronze siehe S. 390.

Erkennung der Kupferverbindungen. Die meisten Kupferoxydsalze besitzen in ihren Krystallwasserverbindungen eine blaue oder grüne Farbe. Mit Ausnahme des Schwefelkupfers, lösen sich alle Kupferverbindungen in Ammoniak mit intensiv blauer Farbe. Taucht man in die Lösung eines Kupfersalzes einen reinen (nicht oxydirten) Eisenstab, so bedeckt sich letzterer mit einer rothen Kupferschicht. Die flüchtigen Kupferverbindun-

gen färben die Flamme blau oder grün. Das Spectrum einer solchen Flamme charakterisirt sich durch mehrere blaue und grüne Linien.

Silber.

$Ag = 107{,}66$.

Das Silber kommt gediegen in der Natur vor. Unter seinen Erzen sind die wichtigsten der Silberglanz (Schwefelsilber Ag_2S) und verschiedene Verbindungen mit Schwefel, Arsen, Antimon, Kupfer und anderen Metallen (Rothgiltigerz Ag_3SbS_3, Fahlerz, Silberkupferglanz $(CuAg)S$). Seltener findet es sich in Verbindung mit Chlor (Hornsilber $AgCl$), Brom und Jod. Ferner finden sich geringe Mengen Schwefelsilber in fast jedem Bleiglanze (PbS). Die Hauptfundorte der Silbererze sind Amerika (Chili, Mexico, Californien), Sachsen (Freiberg), Ungarn, der Altai und Nertschinsk.

Metallurgie des Silbers. Die Abscheidung des Silbers aus seinen Erzen ist ziemlich complicirt und sehr verschiedenartig; ihre ausführlichere Beschreibung fällt in das Gebiet der Metallurgie. Die silber- und kupferhaltenden Erze werden nach dem gegenwärtig in Sachsen und im Harz üblichen Extractionsverfahren in zerkleinertem Zustande geröstet und mit kieselerdehaltenden Schlacken geschmolzen. Man erhält so, ähnlich wie bei der Verhüttung des Kupfers, einen Kupferstein, der aus Schwefeleisen, Schwefelkupfer und Schwefelsilber besteht. Derselbe wird in Flammenöfen oxydirt und aus dem erhaltenen Gemenge von Eisenoxyd, Kupferoxyd und Silbersulfat (SO_4Ag_2), letzteres durch Wasser ausgezogen. Aus der wässerigen Lösung des Silbersulfats wird das Silber durch Kupfer ausgefällt.

Früher wurde in Sachsen die Abscheidung des Silbers nach dem sog. Amalgamations-Verfahren ausgeführt. Nach diesem Verfahren wird das Gemenge der Schwefelerze mit Chlornatrium geröstet, wobei Chlorsilber entsteht. Die zerkleinerte Masse wird sodann in rotirenden Fässern mit Eisenspähnen und Wasser durchgemengt. Hierbei scheidet das Eisen aus dem Chlorsilber metallisches Silber aus: $2AgCl + Fe = FeCl_2 + 2Ag$. Das ausgeschiedene Silber wird dann, um es von verschiedenen Beimengungen zu trennen, in Quecksilber aufgelöst, und das gebildete flüssige Amalgam geglüht; das Quecksilber destillirt über und es hinterbleibt Silber. Wegen Mangel an Brennmaterial wird die Ueberführung der Silbererze in Chlorsilber in Mexico und Peru durch Mengen der Erze mit Chlornatrium und Kupfersulfat bei Gegenwart von Wasser ausgeführt. Es bildet sich hierbei Kupferchlorür, welches mit Schwefelsilber sich in Chlorsilber und Kupfersulfür umsetzt: $2CuCl + Ag_2S = Cu_2S + 2AgCl$.

Die Abscheidung des Silbers aus silberhaltigem Bleiglanz geschieht folgendermassen. Man gewinnt zuerst, nach dem beim Blei zu beschreibenden Verfahren, metallisches Blei. Hierbei geht alles im Erz enthaltene Silber in das Blei über, und kann noch mit Gewinn gewonnen werden, auch wenn es nicht mehr als $^1/_{100}$ $^0/_0$ des Bleis beträgt. Man schmilzt dazu das metallische Blei und lässt es langsam erkalten; hierbei krystallisirt zuerst reines Blei aus, welches mittelst Sieben ausgeschöpft wird, während eine leicht schmelzbare Legirung von Blei mit mehr Silber zurückbleibt. Diese Pattinsoniren genannte Operation wird so oft wiederholt, bis das rückständige flüssige Blei 1 Procent Silber enthält. Alsdann unterwirft man das silberreiche Blei der Cupellation (Treibarbeit), d. h. man schmilzt es bei Luftzutritt in Flammenöfen, deren Sohle aus einer porösen Masse besteht. Hierbei wird das Blei zu leichtflüssigem Bleioxyd oxydirt, welches theils aus Seitenöffnungen des Treibherdes abfliesst, theils von der porösen Sohle des Herdes (der Capelle) eingesogen wird; das nicht oxydirte Silber hinterbleibt auf der Capelle in metallischem Zustande.

Das gewöhnlich vorkommende Silber (Werksilber) ist nicht rein, sondern enthält stets in grösserer oder geringerer Menge Kupfer und Spuren anderer Metalle. Um chemisch reines Silber darzustellen, wird das Werksilber in Salpetersäure gelöst, und aus der erhaltenen Lösung der Nitrate mittelst Salzsäure Chlorsilber gefällt ($NO_3Ag + HCl = AgCl + NO_3H$). Letzteres wird dann nach verschiedenen Methoden reducirt: entweder durch Schmelzen mit Natriumcarbonat, oder durch Einwirkung von Zink oder Eisen bei Gegenwart von Wasser:

$$2AgCl + Zn = ZnCl_2 + 2Ag.$$

Das Silber ist ein rein weisses, stark glänzendes Metall, vom specif. Gewicht 10,5. Es ist ziemlich weich und sehr dehnbar und kann zu sehr dünnem Draht ausgezogen werden. Es krystallisirt in regulären Octaëdern, schmilzt gegen 954° und verwandelt sich in der Knallgasflamme in einen grünlichen Dampf. Durch Sauerstoff wird Silber nicht oxydirt; bei der Einwirkung von Ozon bedeckt es sich mit einer sehr dünnen Schicht von Silberhyperoxyd. Im geschmolzenen Zustande absorbirt Silber 22 Volumen Sauerstoff, ohne sich jedoch mit ihm chemisch zu verbinden; beim Abkühlen entweicht der absorbirte Sauerstoff wieder.

Mit den Halogenen vereinigt sich Silber direct; bei der Einwirkung von Salzsäure bedeckt es sich mit einer unlöslichen Schicht von Chlorsilber. Mit starker Schwefelsäure gekocht, wird es zu Silbersulfat gelöst:

$$2Ag + 2SO_4H_2 = SO_4Ag_2 + SO_2 + 2H_2O.$$

Das beste Lösungsmittel für Silber ist Salpetersäure, welche schon in verdünntem Zustande und in der Kälte es zu Silbernitrat auflöst.

Da das Silber ziemlich weich ist, wird es in der Praxis stets legirt mit Kupfer angewandt, wodurch es eine grössere Härte erlangt. Die meisten Silbermünzen (Thaler, Mark, Gulden, Francs) bestehen aus 90 % Silber und 10 % Kupfer, die englischen Schillings enthalten 92,5 % Silber. Der Gehalt an Silber in Legirungen wird gewöhnlich in Deutschland nach der Anzahl Lothe bestimmt, welche in einer Mark Silber (= 16 Loth) enthalten sind; die gewöhnlichen Silbergeräthe sind 12-löthig, d. h. enthalten 75 % Silber.

Mit Sauerstoff bildet das Silber 3 Verbindungen, von denen jedoch nur das Oxyd entsprechende Salze giebt.

Silberoxyd Ag_2O scheidet sich aus der Lösung von Silbernitrat durch Kali- oder Natronlauge als ein dunkelbrauner amorpher Niederschlag aus. Es löst sich etwas in Wasser und bläut rothes Lackmuspapier. Hierin, wie auch in der neutralen Reaction des Silbernitrates äussert sich die stark basische, alkaliähnliche Natur des Silbers und seines Oxydes, während die löslichen Salze fast aller anderen Schwermetalle saure Reaction zeigen (vgl. S. 369). Beim Erhitzen auf 250^0 zersetzt sich Silberoxyd in Silber und Sauerstoff; durch Wasserstoff wird es schon bei 100^0 reducirt. Das Silberhydroxyd $AgOH$ ist nicht bekannt; das feuchte Silberoxyd reagirt jedoch meistens ähnlich den Hydroxyden.

Löst man frisch gefälltes Silberoxyd in Ammoniakwasser, so scheiden sich beim Verdunsten der Lösung schwarze Krystalle $Ag_2O . 2NH_3$ aus, welche in trockenem Zustande bei der geringsten Berührung explodiren (Knallsilber).

Silbersuboxyd Ag_4O, welches dem Kaliumsuboxyd entspricht, entsteht beim Erhitzen von citronensaurem Silber im Wasserstoffstrom und bildet ein schwarzes, sehr unbeständiges Pulver, das sich leicht in Silberoxyd und Silber zersetzt.

Silbersuperoxyd AgO oder Ag_2O_2 entsteht beim Ueberleiten von Ozon über Silber oder Silberoxyd, und bei der Zersetzung von Silbernitratlösung durch den galvanischen Strom. Es bildet schwarze, glänzende Octaëder und zersetzt sich bei 100^0, in AgO und Sauerstoff.

Die salzartigen Verbindungen des Silbers sind, entsprechend dem Silberoxyde Ag_2O, ausschliesslich nach der Form AgX zusammengesetzt und werden Silberoxydverbindungen genannt. Dieselben sind den Kupferoxydul-(Cupro-) und Quecksilberoxydul-(Mercuro-) Verbindungen analog zusammengesetzt und zeigen namentlich mit den Cuproverbindungen eine grosse Aehnlichkeit nach ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften; es wäre daher richtiger, dieselben Oxydulverbindungen zu nennen. Verbindungen der zweiwerthigen Form AgX_2, wie vom Kupfer und Quecksilber, sind vom Silber nicht bekannt. Wenn man aber den Kupferoxydul- und Quecksilberoxydulverbindungen die verdoppelten Formeln:

CuCl	Cu		HgCl	Hg
\|	\| >O	und	\|	\| >O
CuCl	Cu		HgCl	Hg

zuschreibt (vergl. S. 359 und 371), wofür ihr chemisches Verhalten zu sprechen scheint, so können auch für die Silberoxydverbindungen die analogen Formeln:

AgCl	Ag	$AgNO_3$
\|	\| >O	\|
AgCl	Ag	$AgNO_3$

angenommen werden. Alsdann erschiene das Silberatom zweiwerthig und wäre ein voller Parallelismus mit dem Kupfer hergestellt.

Indessen bezeichnen die chemischen Formeln der festen Körper allgemein nicht ihre wahren Moleculargrössen, wie dies für die gasförmigen Körper der Fall ist, sondern nur ihre einfachste atomistische Zusammensetzung. Es ist sehr wahrscheinlich, dass selbst die einfachsten chemischen Verbindungen, wie KCl und AgCl, im festen Zustande (als Krystallmolecüle, v. S. 108) aus grössern Complexen der einfachsten chemischen Molecüle bestehen — entsprechend den Formeln $(KCl)_n$, $(AgCl)_m$. Es spricht hierfür z. B. die Existenz verschiedener Modificationen von Chlor- und Bromsilber, die sich durch ihre äusseren Eigenschaften und ihre verschiedene Lichtempfindlichkeit unterscheiden. Die oben angeführte Verdoppelung der Formeln (Cu_2Cl_2, Hg_2Cl_2 etc.) beruht wesentlich auf dem Bestreben, alle Verbindungen eines Elementes, gemäss der constanten Atomigkeitslehre, aus einem constanten Werthe desselben abzuleiten, — was jedoch nicht durchführbar ist (v. S. 186 und 389). Nach der jetzigen Valenzlehre, wie sie sich im periodischen System darstellt, sind die Verbindungen nach bestimmten Formen oder Typen constituirt (MeCl, $MeCl_2$, $MeCl_3$ etc.), durch welche wesentlich ihre Eigenschaften bedingt werden (v. S. 368), und ist es für die Aehnlichkeit der Metallverbindungen nebensächlich, ob die den einfachen Formeln entsprechenden Mengen, im festen oder dampfförmigen Zustande, zu grössern Complexen zusammentreten (vergl. HgCl und Cu_2Cl_2, — BCl_3, $Al(CH_3)_3$ u. Al_2Cl_6, $GaCl_3$ u. Ga_2Cl_6, — $SnCl_2$, Sn_2Cl_4, $PbCl_2$, etc.). Ebenso ist es bei den Sesquioxyden Me_2O_3 gleichgültig, ob sie von vermeintlich dreiwerthigen Metallen (wie Al_2O_3, Ga_2O_3, Jn_2O_3) oder vierwerthigen (wie Fe_2O_3, Cr_2O_3, Mn_2O_3) sich ableiten. In gleicher Weise verhalten sich die Metallverbindungen $Me_3O_4 = (MeO.O)_2Me$ (s. die Spinelle).

Die Anwendung von einfachen oder verdoppelten Formeln für die Metallverbindungen ist demnach von keiner wesentlichen Bedeutung.

Silberchlorid AgCl kommt in der Natur als Hornsilber regulär krystallisirt vor. Fügt man zu den Lösungen der Silbersalze Salzsäure, so scheidet es sich als ein weisser käsiger Niederschlag aus; derselbe schmilzt bei 451 ^{0} zu einer gelben Flüssigkeit, welche zu einer hornartigen Masse erstarrt. Das Silberchlorid ist in verdünnten Säuren unlöslich; es löst sich etwas in conc. Salzsäure und Chlornatriumlösung, sehr leicht aber in Ammoniak, Cyankalium und unterschwefligsaurem Natrium. Aus der ammoniakalischen Lösung krystallisirt es in grossen regulären Octaëdern. Trockenes Chlorsilber absorbirt 10 $^0/_0$ Ammoniakgas und bildet mit ihm eine weisse Verbindung $2AgCl.3NH_3$, welche schon bei 38 ^{0} alles Ammoniak ausscheidet.

Silberbromid AgBr wird durch Bromwasserstoff oder lösliche Brommetalle aus den Silbersalzen gefällt. Es hat eine hellgelbe Farbe und löst sich schwieriger in Ammoniak als Chlorsilber, — im Uebrigen ist es letzterem ganz ähnlich. In Chlorgas erhitzt verwandelt es sich in Silberchlorid.

Silberjodid AgJ unterscheidet sich von dem Chloride und Bromide durch seine gelbe Farbe und seine Unlöslichkeit in Ammoniak. Geschmolzenes Silberjodid erstarrt zunächst in regulären Krystallen, welche sich allmählich in hexagonale Krystalle umwandeln; erhitzt man letztere auf 146 ^{0}, so werden dieselben plötzlich regulär. Durch HJ-Säure wird es leicht gelöst zu AgJ . HJ, das sich beim Verdunsten der Lösung in glänzenden Schuppen ausscheidet. Leitet man Chlor- oder Bromgas über erhitztes Silberjodid, so wird es in Chlor- resp. Bromsilber verwandelt; umgekehrt werden aber Chlor- und Bromsilber durch Jodwasserstoff in Jodsilber übergeführt.

Diese entgegengesetzten Reactionen finden aus dem Satze der grössten Wärmeentwickelung Erklärung. Chlor und Brom verdrängen Jod aus allen Jodiden, weil die Bildungswärme der letzteren geringer ist, als die der Bromide und Chloride (v. S. 293). Umgekehrt wird aus Chlorsilber durch Jodwasserstoff (gasförmig oder in Wasser gelöst) Jodsilber gebildet, nach der Gleichung:

$$AgCl + HJ = AgJ + HCl,$$

weil die Wärmetönung der Reaction eine positive ist (für gasförmigen HJ und HCl +12,5 C., für die Lösung +10,6 C. — siehe die der letzten Seite anliegende Tabelle der Bildungswärmen).

Chlor-, Brom- und Jodsilber werden durch Einwirkung von

Sonnenlicht, wie auch anderer chemisch wirksamer Strahlen (Magnesiumlicht, Phosphorlicht) anfangs violett, später dunkel schwarz gefärbt, wobei sie wahrscheinlich in Verbindungen der Form Ag_2X übergeführt werden. In so verändertem Zustande besitzen sie die Fähigkeit, fein zertheiltes metallisches Silber zu fixiren; es beruht hierauf ihre Anwendung in der Photographie.

Bei photographischen Aufnahmen wird zuerst ein Negativ dargestellt. Man übergiesst eine Glasplatte mit Collodium (einer Lösung von Pyroxylin in Aether-Alkohol, welches Haloidsalze von Kalium oder Cadmium gelöst enthält). Nach dem Verdunsten des Aethers bedeckt sich die Glasplatte mit einer trocknen Collodiumschicht, die die Haloidsalze enthält. Hierauf taucht man die Platte in ein Bad mit Silbernitrat, wodurch auf ihrer Oberfläche Halogenverbindungen des Silbers niedergeschlagen werden. Die so präparirte Platte wird in der Camera obscura dem Lichte ausgesetzt, und dann, nach der Aufnahme, in eine Lösung von Pyrogallussäure oder Eisensulfat untergetaucht. Durch diese reducirenden Substanzen wird metallisches Silber in fein zertheiltem Zustande abgeschieden, welches sich auf den durch das Licht veränderten Stellen niederschlägt. Hierauf bringt man die Platte in eine Lösung von Cyankalium, welches die durch das Licht nicht veränderten Haloidsalze des Silbers auflöst, während das metallische Silber unverändert zurückbleibt (Fixirung der Platte). Das so erhaltene Negativ ist an den vom Licht beschienenen Stellen mit einer dunklen Silberschichte bedeckt, während die den Schatten des aufgenommenen Gegenstandes entsprechenden Stellen durchsichtig sind. Die Copirung des Glasnegatives auf Papier wird in ähnlicher Weise ausgeführt.

Silbercyanid AgCN wird aus Silberlösungen durch Cyankalium oder wässerige Blausäure als ein weisser käsiger Niederschlag gefällt, der durch Licht nicht verändert wird. Es löst sich leicht in Ammoniak und Cyankalium, wobei es mit letzterem die krystallinische Verbindung AgCN.KCN bildet. Die Lösung in Cyankalium dient zur galvanischen Versilberung von Metallen.

Silbernitrat NO_3Ag, salpetersaures Silber, wird durch Auflösen von reinem Silber (S. 378) in etwas verdünnter Salpetersäure erhalten, und krystallisirt aus der wässerigen Lösung in grossen rhombischen Tafeln (isomorph mit Kalisalpeter). Es löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in $^1/_2$ Theil Wasser oder in 4 Theilen Alkohol. Die Lösung reagirt neutral, im Unterschiede zu den Salzen fast aller andern Schwermetalle, welche sauer reagiren (vgl. S. 292). Es schmilzt bei 218^0 und erstarrt zu einer strahlig krystallinischen Masse. In ganz reinem Zustande verändert es sich nicht am Licht; gewöhnlich aber färbt es sich im Sonnenlicht schwarz, unter Ausscheidung von metallischem Silber. Ebenso verhält es sich gegen organische Substanzen. Es

wirkt stark ätzend und dient daher zum Beizen von Wunden (Höllenstein).

Beim Auflösen von Werksilber in Salpetersäure erhält man ein Gemenge von Silbernitrat mit Kupfernitrat. Um aus einem solchen Gemenge das Silbersalz abzuscheiden, schmilzt man es bei dunkler Rothgluth, wodurch das Kupfernitrat unter Bildung von Kupferoxyd zersetzt wird; das unveränderte Silbernitrat wird durch Wasser ausgezogen.

Silbernitrit NO_2Ag, salpetrigsaures Silber, wird aus der concentrirten Lösung von Silbernitrat durch Kaliumnitrit gefällt. Es krystallisirt in Nadeln, die in Wasser schwer löslich sind, und zersetzt sich beim Erhitzen über 90°.

Silbersulfat SO_4Ag_2, schwefelsaures Silber, wird durch Auflösen von Silber in heisser Schwefelsäure erhalten und krystallisirt in kleinen rhombischen Prismen, die in Wasser schwer löslich sind. Es ist isomorph mit dem wasserfreien Natriumsulfat.

Silbersulfit SO_3Ag_2, schwefligsaures Silber, scheidet sich als weisser käsiger Niederschlag aus, wenn man der Lösung von Silbernitrat schweflige Säure hinzufügt. Es schwärzt sich am Licht und zersetzt sich schon bei 100°.

Silbersulfid Ag_2S, Schwefelsilber, kommt, meist in regulären Octaëdern krystallisirt, als Silberglanz vor. Fügt man zu Silberlösungen Schwefelwasserstoff, so wird es als amorpher, schwarzer Niederschlag gefällt. Beim vorsichtigen Glühen an der Luft wird es zu Silbersulfat oxydirt. Es ist in Wasser und Ammoniak unlöslich und löst sich nur schwierig in Salpetersäure.

Versilberung. Wenn das Silber mehr als 15 % Kupfer enthält, so zeigt es eine gelbliche Farbe. Um aus solchem Silber verfertigten Gegenständen eine rein weisse Farbe zu geben, erhitzt man sie bei Luftzutritt in der Rothglühhitze. Das Kupfer wird hierbei an der Oberfläche oxydirt und kann derselben durch verdünnte Schwefelsäure entzogen werden; die dann nur reines Silber enthaltende matte Oberfläche wird polirt.

Das Versilbern von Metallen und Legirungen (Neusilber, Argentan) wird auf trocknem oder nassem Wege ausgeführt. Bei der Feuerversilberung trägt man auf die Oberfläche der zu versilbernden Gegenstände mittelst einer Bürste flüssiges Silberamalgam auf und erhitzt in einem Ofen: das Quecksilber verflüchtigt sich, die mit Silber bedeckte matte Oberfläche wird polirt.

Die galvanische Versilberung hat gegenwärtig fast alle andern Verfahren verdrängt. Sie beruht auf der electrolytischen Zersetzung der Lösung von Cyansilber-Cyankalium AgCN.KCN, wobei das Silber am electronegativen Pol ausgeschieden wird, und sich auf der mit der Electrode verbundenen metallischen Oberfläche niederschlägt.

Um Glas zu versilbern, bedeckt man es mit einer Mischung von ammoniakalischer Silberlösung mit reducirenden organischen Substanzen, wie Aldehyd, Milchzucker, Weinsäure. Unter bestimmten Bedingungen setzt sich dann das reducirte Silber auf dem Glase als gleichmässiger Metallspiegel ab.

Erkennung der Silberverbindungen. Salzsäure fällt aus Silberlösungen weisses, käsiges Silberchlorid, das sich in Ammoniak leicht löst. Durch Zink, Eisen, Kupfer, Quecksilber wird aus den Lösungen der Silbersalze, wie auch aus vielen unlöslichen Verbindungen (wie AgCl), metallisches Silber ausgeschieden.

Gold.

Au = 196,2.

Das Gold *(Aurum)* kommt in der Natur fast ausschliesslich im gediegenen Zustande vor, und findet sich in einigen der ältesten Felsarten in Form von Adern eingesprengt. Durch Zertrümmerung und Verwitterung derselben sind die Goldsandlager entstanden. In geringer Menge findet es sich in fast jedem Flusssande. Mit Tellur verbunden kommt es als sog. Schrifterz in Siebenbürgen vor. Ferner ist es in sehr geringer Menge in den meisten Eisenkiesen und in vielen Bleierzen enthalten. Zur Abscheidung der Goldkörner wird der goldführende Sand oder die gepulverten Felsarten mit fliessendem Wasser gewaschen, wobei alle leichteren Theilchen weggeführt werden und das specifisch sehr schwere Gold zurückbleibt.

Das natürliche Gold enthält fast stets Silber, Kupfer und verschiedene andere Metalle beigemengt. Um es von letzteren zu trennen, wird es mit Salpetersäure oder concentrirter Schwefelsäure gekocht, wodurch diese Metalle in Lösung gehen. Die Entziehung des Silbers vermittelst Schwefelsäure ist nur dann vollständig, wenn das Silber bedeutend vorherrscht; im entgegengesetzten Falle bleibt ein Theil des Silbers im Golde zurück. Um daher aus silberarmen Legirungen reines Gold abzuscheiden, schmilzt man dieselben vorerst mit etwa $^3/_4$ ihres Gewichtes Silber zusammen. Von Kupfer und Blei lässt sich das Gold mittelst Cupellation scheiden (S. 378).

Das reine Gold ist ziemlich weich (fast wie Blei) und be-

sitzt das specif. Gewicht 19,32. Es ist von allen Metallen das dehnbarste und lässt sich in äusserst feinen Draht ausziehen und in dünne Blättchen schlagen, welche grün durchscheinen. Es schmilzt gegen 1035 ^{0} zu einer grünlichen Flüssigkeit. Durch Sauerstoff wird es selbst beim Glühen nicht verändert. Auch durch Säuren wird es nicht angegriffen; nur von einem Gemenge von Salpetersäure und Salzsäure (Königswasser), welches freies Chlor ausscheidet, wird es zu Goldchlorid $AuCl_3$ gelöst. Ebenso wirkt freies Chlor. Aus der Lösung wird das Gold durch die meisten Metalle und durch viele Reductionsmittel (wie Eisensulfat, Oxalsäure) in Gestalt eines dunkelbraunen Pulvers oder in Krystallflittern gefällt.

Das reine Gold ist sehr weich und nutzt sich leicht ab; man gebraucht daher in der Praxis stets Legirungen desselben mit Silber oder Kupfer, welche eine grössere Härte besitzen. Die Legirungen mit Kupfer zeigen eine röthliche Färbung; diejenigen mit Silber sind blasser als reines Gold. Die deutschen, französischen und amerikanischen Goldmünzen enthalten 90 $^0/_0$ Gold und 10 $^0/_0$ Kupfer. Zu Schmuckgegenständen wird gewöhnlich 14-karätiges Gold benutzt; da 24 Karat = 1 Mark Gold, so enthält es 58,3 $^0/_0$ reines Gold.

Das Gold gehört der Grösse seines Atomgewichtes nach zur Gruppe des Kupfers und Silbers und bildet anderseits den Uebergang vom Platin zum Quecksilber, durch welche zweifache Beziehungen sein Charakter in bedeutendem Masse bestimmt wird (vgl. S. 366). Ein hohes Atomgewicht besitzend, zeigt es, gleich den andern zu derselben Reihe des periodischen Systems gehörenden Elementen Quecksilber, Thallium, Blei und Wismuth, ein von den niederen Analogen mehr abweichendes Verhalten (vgl. S. 358).

Gleich dem Kupfer und Silber bildet das Gold Verbindungen der einwerthigen Form AuX, Oxydul- oder Auro-Verbindungen genannt, die den Cupro- und Argentoverbindungen ähnlich sind. Ausserdem bildet es noch Verbindungen der Form AuX_3, die Oxyd- oder Auri-Verbindungen, in denen es dreiwerthig erscheint. Diese Oxydverbindungen zeigen den typischen Charakter der dreiwerthigen Verbindungsform, welcher sich in der Acidität der Hydroxyde ausspricht (vergl. S. 368); das Goldhydroxyd $Au(OH)_3$ bildet Salze fast nur mit Basen. Anderseits zeigen sie

manche Aehnlichkeiten mit den höchsten Verbindungsformen der Metalle mit hohem Atomgewicht: Platin (PtX_4), Quecksilber (HgX_2), Thallium (TlX_3) und Blei (PbX_4) (vgl. S. 401).

Oxydulverbindungen des Goldes.

Goldchlorür AuCl entsteht beim Erhitzen von Goldchlorid $AuCl_3$ auf 180° und bildet ein weisses, in Wasser unlösliches Pulver. Beim Glühen zerfällt es in Gold und Chlor; mit Wasser gekocht oder längere Zeit digerirt, zersetzt es sich in $AuCl_3$ und Gold.

Goldjodür AuJ scheidet sich als gelbes Pulver aus, wenn man zu der Lösung von Goldchlorid Jodkalium zufügt:

$$AuCl_3 + 3KJ = AuJ + J_2 + 3KCl.$$

Beim Erwärmen zerfällt es in Gold und Jod.

Löst man Goldoxyd oder Goldsulfid in Cyankaliumlösung, so krystallisiren beim Verdunsten grosse farblose Prismen des Doppelcyanid's AuCN.KCN. Durch viele Metalle und durch den galvanischen Strom wird aus dieser Verbindung metallisches Gold gefällt; dieselbe dient daher zur galvanischen Vergoldung, welche gegenwärtig fast ganz die Feuervergoldung verdrängt hat (vgl. S. 383).

Goldoxydul Au_2O entsteht bei der Einwirkung von Kalilauge auf Goldchlorür. Es bildet ein dunkelviolettes Pulver, das bei 250° in Gold und Sauerstoff zerfällt. Durch Salzsäure wird es in $AuCl_3$ und Gold zerlegt.

Von Sauerstoffsalzen des einwerthigen Goldes sind nur einige Doppelsalze bekannt.

Oxydverbindungen des Goldes.

Goldchlorid $AuCl_3$ entsteht beim Auflösen von Gold in Königswasser und bei der Einwirkung von Chlor. Durch Verdunsten der Lösung wird es als rothbraune, krystallinische Masse erhalten, die an der Luft schnell zerfliesst. Auch in Alkohol und Aether ist es leicht löslich.

Das Goldchlorid bildet mit vielen Metallchloriden schön krystallisirende Doppelsalze, wie: $AuCl_3.KCl + 2^1/_2H_2O$ und $AuCl_3.NH_4Cl + H_2O$.

Erwärmt man die Lösung von Goldchlorid mit Magnesiumoxyd, so erhält man einen braunen Niederschlag, welchem concentrirte Salpetersäure alle Magnesia entzieht, unter Rücklassung von **Goldoxyd** Au_2O_3. Dasselbe bildet ein braunes Pulver, das gegen 250^0 in Gold und Sauerstoff zerfällt. Behandelt man den durch Magnesia erhaltenen Niederschlag nicht mit concentrirter, sondern mit verdünnter Salpetersäure, so hinterbleibt **Goldhydroxyd** $Au(OH)_3$, als ein gelbrothes Pulver. Sowohl das Oxyd wie auch das Hydroxyd ist in Wasser und Säuren unlöslich; sie besitzen aber saure Eigenschaften und lösen sich in Alkalien. Das Goldhydroxyd heisst daher auch *Goldsäure*. Ihre Salze, *Aurate* genannt, sind nach der Formel $AuO_2\overset{I}{Me}$ zusammengesetzt und leiten sich von der Metasäure $AuO_2H = AuO.OH$ ab.

Das *Kaliumaurat* $AuO_2K + 3H_2O$ krystallisirt aus der Lösung von Goldoxyd in Kalilauge in hellgelben Nadeln, die in Wasser leicht löslich sind; die Lösung reagirt alkalisch. Aus dieser Lösung werden durch viele Metallsalze die entsprechenden Aurate gefällt z. B. $AuO_2K + NO_3Ag = AuO_2Ag + NO_3K$. Der durch Magnesia aus der Lösung von Goldchlorid gefällte Niederschlag (siehe oben) besteht aus Magnesiumaurat $(AuO_2)_2Mg$. Salze des Goldoxyds mit Sauerstoffsäuren sind nicht bekannt.

Goldsulfid Au_2S_3 wird aus Goldlösungen durch Schwefelwasserstoff als schwarzbrauner Niederschlag gefällt. Es löst sich in Schwefelalkalien unter Bildung von Sulfosalzen.

Fügt man zu der Lösung von Goldchlorid Zinnchlorürlösung $(SnCl_2)$, so entsteht unter bestimmten Bedingungen ein purpurbrauner Niederschlag, *Goldpurpur von Cassius* genannt, welcher in der Glas- und Porzellanmalerei angewandt wird. Auch mit Thonerde und Magnesia lassen sich ähnliche Goldpurpur darstellen und scheint es, dass die rothe Färbung derselben durch sehr fein vertheiltes metallisches Gold bedingt wird.

Uebergiesst man Goldoxyd mit Ammoniak, so entsteht ein brauner Körper, der im trockenen Zustande beim Erhitzen oder durch Stoss heftig explodirt — *Knallgold*.

Metalle der Gruppe III.

Zu der Gruppe III des periodischen Systems (s. S. 269) gehören die dreiwerthigen Elemente, welche vorzugsweise Verbindungen der Form MeX_3 bilden:

		Sc=44	Y=89	La=138	Yb=173
B=10,9	Al=27,0				
		Ga=69,8	In=113,4	—	Tl=203,6.

Dieselben weisen unter sich ganz ähnliche Beziehungen auf, wie die Elemente der Gruppe II (vergl. S. 331). Im Bor, mit dem niedrigsten Atomgewicht, ist der metallisch-basische Charakter bedeutend abgeschwächt oder noch nicht zum Vorschein getreten. Seinem ausschliesslich säureartigen Hydroxyde $B(OH)_3$ nach nähert es sich den Metalloïden und wird daher bei den letztern abgehandelt (s. S. 262).

Das Aluminium ist schon völlig ein Metall; sein Hydrat $Al(OH)_3$ zeigt einen vorherrschend basischen Charakter und bildet Salze mit Säuren. Seine Beziehungen zum Bor sind ganz ähnliche wie die des Siliciums zum Kohlenstoff, oder des Magnesiums zum Beryllium. Die Zusammengehörigkeit von Aluminium und Bor zu einer Gruppe äussert sich deutlich im Gesammtcharakter der freien Elemente, wie auch ihrer Verbindungen. So werden Al und B durch Salpetersäure nicht gelöst, wohl aber beim Kochen mit Alkalien:

$$Al + 3KOH = Al(OK)_3 + 3H.$$

Der Unterschied in den Hydraten ist nur ein gradueller. Wie das Borhydroxyd $B(OH)_3$ eine schwache Säure darstellt, so zeigt auch das Aluminiumhydroxyd einen Säure-ähnlichen Charakter, indem es mit starken Basen (namentlich den Alkalien) Metallsalze zu bilden vermag (vgl. S. 288 und 369); wegen des höhern Atomgewichts überwiegt aber beim Aluminium der basische Charakter den säureartigen. Ferner zeigt sich die Aehnlichkeit in der Existenz ganz analoger Verbindungen; so vermögen z. B. die Chloride BCl_3 und $AlCl_3$ sich mit PCl_5 und $POCl_3$ zu vereinigen.

An das Aluminium reihen sich als erste Untergruppe: Scandium, Yttrium, Lanthan und Ytterbium. Dieselben bilden die dritten Glieder der grossen Perioden und zeigen daher einen ausgesprochen basischen Charakter. Als leichte Metalle sind sie in ihren Verbindungen dem Aluminium sehr ähnlich, so dass man alle diese Metalle in eine Gruppe zusammenfasst, welche (der erdigen Natur der Oxyde entsprechend) als die Gruppe der Erdmetalle bezeichnet wird. In eigenthümlicher Beziehung zum Lanthan stehen Cer und Didym mit nahe liegenden Atomgewichten und sehr ähnlichen Eigenschaften. Die scheinbar anormale Existenz derselben erklärt sich vielleicht daraus, dass die 5te nur sehr unvollständige Periode (die Reihen 7 und 8) in

ihren mittleren Gliedern eine etwas abweichende Function besitzt (s. S. 270). In dieselbe Periode reihen sich wahrscheinlich auch die erst jüngst entdeckten und noch wenig charakterisirten Metalle Erbium, Terbium, Thulium, Decipium ein.

Deutlicher charakterisirt und genauer untersucht ist die zweite Untergruppe, bestehend aus den Schwermetallen Gallium, Indium, Thallium. Dieselben gehören zu den rechten Seiten der grossen Perioden, besitzen daher einen weniger basischen Charakter und stehen zu einander in ganz ähnlicher Beziehung wie Zn, Cd und Hg.

Früher wurde das Aluminium, zugleich mit Chrom, Eisen, Mangan, Kobalt und Nickel in eine Gruppe zusammengestellt, da alle diese Metalle Sesquioxyde Me_2O_3 bilden, deren Salze einander sehr ähnlich sind. Besonders beweisend für die Zusammengehörigkeit hielt man die Existenz der ganz gleich constituirten Alaune, wie

$$\underset{\text{Aluminiumkaliumalaun}}{(SO_4)_3Al_2.SO_4K_2 + 24H_2O} \qquad \underset{\text{Eisenkaliumalaun.}}{(SO_4)_3Fe_2.SO_4K_2 + 24H_2O}$$

Indessen unterscheidet sich das Aluminium seinem Gesammtverhalten nach ganz wesentlich von den andern oben angeführten Metallen, — so durch die säureartige Natur seines Hydrates $Al(OH)_3$ und durch die Unfähigkeit höhere oder niedere Verbindungsformen zu geben, während die letzteren Metalle basische Monooxyde MeO und säurebildende Trioxyde (CrO_3, FeO_3, MnO_3) zu bilden vermögen. Die Aehnlichkeit der Sesquioxydverbindungen Me_2O_3 ist daher hier, ähnlich wie die der Monooxydverbindungen MeO, hauptsächlich als durch die Gleichheit des Typus oder der Verbindungsform bedingt aufzufassen (vgl. S. 369).

Der gegenwärtig angenommenen Dreiwerthigkeit des Aluminiums widerspricht scheinbar der Umstand, dass seinen Halogenverbindungen (den ausgeführten Dampfdichtebestimmungen zu Folge) nicht die einfachen Formeln $AlCl_3$, $AlBr_3$, sondern die verdoppelten Molecularformeln Al_2Cl_6, Al_2Br_6 zukommen. Anderseits existiren aber sog. metallorganische Verbindungen des Aluminiums, deren Molecüle nach den Formeln $Al(CH_3)_3$, $Al(C_2H_5)_3$ zusammengesetzt sind; aus ihnen ergiebt sich unzweifelhaft eine Dreiwerthigkeit des Aluminiums, da die Verbindungen mit Kohlenwasserstoffgruppen (ähnlich denen mit Wasserstoff) den sichersten Anhalt zur Ableitung der Werthigkeit bieten (vergl. S. 271). Die Existenz der Molecüle Al_2Cl_6, Al_2Br_6 etc. ist daher nicht gegen die Dreiwerthigkeit beweisend, sondern muss durch eine Polymerisation der einfachen chemischen Molecüle $AlCl_3$, $AlBr_3$ erklärt werden, — ähnlich wie auch beim Arsentrioxyd As_2O_3 und Antimontrioxyd Sb_2O_3 die Molecüle in Dampfform den verdoppelten Formeln $As_4O_6 (= As_2O_3.As_2O_3)$ und Sb_4O_6 entsprechen, oder wie das Zinnchlorür in Dampfform bei niederen Temperaturen als Sn_2Cl_4, bei höheren aber als $SnCl_2$ auftritt, oder wie das Galliumchlorid die Formeln $GaCl_3$ und Ga_2Cl_6 besitzt (vergl. S. 380).

Gruppe der Erdmetalle.

Aluminium.

$Al = 27,0.$

Das Aluminium gehört zu den auf der Erdoberfläche am meisten verbreiteten Elementen. Als Oxyd, Thonerde, kommt es in der Natur krystallisirt vor, als Rubin, Saphir und Korund, weniger rein als Smirgel. Gewöhnlich findet es sich aber als Aluminiumsilicat (Thon, Kaolin) und, in Verbindung mit andern Silicaten, als Feldspath, Glimmer, in den meisten krystallinischen Felsarten. Ferner kommt es in Verbindung mit Fluor und Natrium als Kryolith in grossen Ablagerungen in Island vor.

Das metallische Aluminium wird durch Glühen von Aluminiumchlorid, oder besser des Doppelsalzes von Chloraluminium und Chlornatrium, mit metallischem Natrium erhalten:

$$AlCl_3 . NaCl + 3Na = Al + 4NaCl.$$

Es bildet ein fast silberweisses Metall, von starkem Glanz, ist sehr dehnbar und lässt sich zu dünnem Draht ausziehen und in dünne Blättchen ausschlagen. Sein specif. Gewicht beträgt 2,583; — es gehört mithin zu den leichten Metallen und besitzt daher die den letztern, im Gegensatz zu den schweren Metallen, zukommenden Eigenschaften (s. S. 346). Es schmilzt in der Rothgluth, vermag aber nicht zu verdampfen. Bei gewöhnlicher Temperatur, wie auch beim Erhitzen, verändert es sich nur wenig an der Luft; erhitzt man aber dünne Blättchen im Sauerstoffstrom, so verbrennen sie mit hellem Licht. Durch Salpetersäure wird Aluminium nicht verändert, Schwefelsäure löst es nur beim Kochen, in Salzsäure aber ist es schon in der Kälte leicht löslich. Auch in Kali- und Natronlauge löst es sich leicht, unter Ausscheidung von Wasserstoff, zu Aluminaten:

$$Al + 3KOH = AlO_3K_3 + 3H.$$

Wegen seiner Luftbeständigkeit und seines schönen Glanzes wird das Aluminium zuweilen zu Gefässen und Bijouterien verwandt. Die Legirungen von Kupfer mit 5—12 Procent Aluminium zeichnen sich durch grosse Härte und Beständigkeit aus, lassen sich gut in Formen giessen und besitzen goldähnliche Farbe und Glanz. Sie dienen unter dem Namen Aluminiumbronze zur Anferti-

gung verschiedener Gegenstände, wie Taschenuhren, Esslöffel u. dgl., ferner wegen ihrer grossen Festigkeit und Elasticität zu physikalischen Instrumenten (namentlich Waagebalken) und zu Uhrfedern.

Das Aluminium bildet ausschliesslich Verbindungen der Form AlX_3 oder Al_2X_6 (Seite 388), welche Oxydverbindungen genannt werden. Seine in Wasser löslichen Salze besitzen saure Reaction und einen süsslichen, adstringirenden Geschmack.

Die Bildungswärme einiger Aluminiumverbindungen beträgt:

$(Al_2,Cl_6) = 321,8$	$(Al_2,Br_6) = 239,3$	$(Al_2,J_6) = 140,6$
$(Al_2,Cl_6,Aq) = 475,5$	$(Al_2,Br_6.Aq) = 409,9$	$(Al_2,J_6,Aq) = 318,6$
	$(Al_2,O_3,3H_2O) = 388,8.$	

Die Bildungswärme der einem Atom Sauerstoff entsprechenden Menge Thonerdehydrat beträgt 129,6; da nun die Bildungswärme des Wassers weit geringer ist ($H_2,O = 69,0$), so müsste Wasser durch Aluminium unter Wasserstoffentwickelung zersetzbar sein (vgl. S. 303). Wenn dies unter gewöhnlichen Bedingungen nicht geschieht, so ist die Ursache davon in der Unlöslichkeit des Thonerdehydrates zu suchen. In der That findet die Reaction statt, wenn man dem Wasser Aluminiumchlorid oder ein anderes Salz, in welchem Thonerde löslich ist, zufügt. Umgekehrt erklärt sich aus der hohen Bildungswärme, dass die Thonerde durch Kohle nicht reducirt werden kann.

Aluminiumchlorid $AlCl_3$ oder Al_2Cl_6 bildet sich bei der Einwirkung von Chlor auf erwärmtes Aluminium; ferner durch Erhitzen auf Aluminiumoxyd und Kohle in einem Chlorstrom:

$$Al_2O_3 + 3C + 6Cl = Al_2Cl_6 + 3CO.$$

Chlor und Kohle wirken einzeln nicht auf das Oxyd ein; bei ihrer gleichzeitigen Einwirkung aber findet die Reaction in Folge der Affinität des Kohlenstoffs zum Sauerstoff und des Chlors zum Aluminium statt. Ein gleiches Verhalten zeigen die Oxyde des Bors und des Siliciums (s. S. 172).

Das Aluminiumchlorid wird durch Sublimation in weissen, hexagonalen Blättchen erhalten. Es sublimirt ziemlich leicht, schmilzt aber nur, und zwar sehr leicht, unter erhöhtem Druck. Seine Dampfdichte ist = 133,2 ($H = 1$) gefunden worden, woraus sich die Molecularformel $Al_2Cl_6 = 266$ ableitet (vgl. S. 389). Aus der specifischen Wärme des freien Aluminiums folgt, dass sein Atomgewicht nahe gleich 27,0 ist.

Das Aluminiumchlorid absorbirt an der Luft sehr rasch Feuch-

tigkeit und zerfliesst. Aus der concentrirten salzsauren Lösung krystallisirt es mit 6 Molecülen Wasser. Verdampft man die wässerige Lösung, so zersetzt sich das Chlorid in Aluminiumoxyd und Chlorwasserstoff:

$$Al_2Cl_6 + 3H_2O = Al_2O_3 + 6HCl.$$

Das Aluminiumchlorid verbindet sich leicht mit vielen Metallchloriden zu Doppelsalzen, wie $AlCl_3.NaCl$ und $AlCl_3.KCl$, deren Lösungen unzersetzt zur Trockniss verdampft werden können. Ferner vereinigt sich Aluminiumchlorid auch mit vielen Halogenverbindungen der Metalloide, z. B. $AlCl_3.PCl_5$, $AlCl_3.POCl_3$, $AlCl_3.SCl_4$.

Aluminiumbromid Al_2Br_6 wird ähnlich dem Chloride erhalten und bildet glänzende Blättchen, die bei 90° schmelzen und bei 265—270° sieden. Seine Dampfdichte beträgt 267,4 ($H = 1$), entsprechend der Molecularformel Al_2Br_6. Es verhält sich dem Chloride ganz ähnlich.

Aluminiumjodid Al_2J_6 entsteht durch directe Vereinigung von Aluminiumfeile mit Jod beim Erwärmen, als eine weisse krystallinische Masse, die bei 185° schmilzt und gegen 400° siedet. Man gewinnt es am besten, indem man Aluminiumblech mit Schwefelkohlenstoff übergiesst, allmählich die berechnete Menge Jod hinzufügt, einige Zeit stehen lässt und dann den CS_2 abdestillirt.

Sehr bemerkenswerth ist die grosse Reactionsfähigkeit des Aluminiumjodides mit Sauerstoff, indem sein Dampf, mit Luft oder Sauerstoff gemengt, in Berührung mit einer Flamme oder durch den electrischen Funken, heftig detonirt, — wobei Aluminiumoxyd und Jod gebildet werden:

$$Al_2J_6 + 3O = Al_2O_3 + 6J.$$

Es erklärt sich dies Verhalten aus dem grossen Unterschiede der Bildungswärmen des Aluminiumoxydes (gegen 380 C.) und des Jodides (140,6 C.). In gleicher Weise werden auch das Chlorid und das Bromid durch Sauerstoff, obgleich weniger energisch, zerlegt.

Aluminiumfluorid $AlFl_3$ oder Al_2Fl_6, durch Ueberleiten von Fluorwasserstoff über erhitztes Aluminiumoxyd oder Hydroxyd erhalten, sublimirt in der Rothglühhitze in farblosen Rhomboëdern. Es ist in Wasser unlöslich, wird durch Säuren nicht verändert und ist überhaupt sehr beständig. Mit den Fluoriden der Alkalimetalle bildet es unlösliche Doppelfluoride. Die Verbindung $AlFl_3.3NaFl$ kommt in Grönland in beträchtlichen Ablagerungen als Kryolith vor und wird zu Soda und Thonerdefabrikation verwandt (S. 322).

Aluminiumoxyd Al_2O_3, Thonerde, findet sich in der Natur in hexagonalen Prismen krystallisirt und durch Beimengungen gefärbt, als Rubin, Saphir und Korund. Unreiner, Thonerde und Eisenoxyd enthaltender Korund heisst Smirgel und dient zum Poliren von Glas. Das specifische Gewicht dieser Mineralien beträgt 3,9; ihre Härte ist nur wenig geringer als die des

Diamanten. Künstlich erhält man Aluminiumoxyd durch Glühen des Hydroxydes, als ein weisses amorphes Pulver, das in der Knallgasflamme zu einem durchsichtigen Glase schmilzt. Glüht man ein Gemenge von Aluminiumfluorid mit Bortrioxyd in der Weissglühhitze, so verflüchtigt sich Fluorbor und es hinterbleibt krystallisirtes Aluminiumoxyd:

$$Al_2Fl_6 + B_2O_3 = Al_2O_3 + 2BFl_3.$$

Das krystallisirte oder stark geglühte Aluminiumoxyd ist in Säuren fast unlöslich; um es aufzuschliessen, schmilzt man es mit Aetzalkalien oder mit primärem Kaliumsulfat (SO_4KH).

Aluminiumhydroxyde, Thonerdehydrate. Das normale Hydroxyd $Al(OH)_3$ oder $Al_2(OH)_6$ findet sich in der Natur als Hydrargillit. Das Hydroxyd $Al_2O_2(OH)_2$ bildet den Diaspor. Der in grossen Ablagerungen (namentlich in Frankreich, in Kärnthen und im Kaukasus) vorkommende Bauxit besteht aus einem Gemenge des Hydroxydes $Al_2O(OH)_4$ mit Eisenoxyd. Künstlich erhält man das normale Hydroxyd, als weisse voluminöse Gallerte, wenn man ein lösliches Aluminiumsalz mit Ammoniak oder mit Alkalicarbonaten fällt (im letzteren Falle entweicht freies Kohlendioxyd, s. S. 395). Frisch gefällt, löst sich der Niederschlag leicht in Säuren und in Kali- und Natronlauge, durch langes Verweilen aber unter Wasser, oder nach dem Trocknen, wird es, ohne Veränderung der Zusammensetzung, in Säuren schwer löslich. Vorsichtig erwärmt, geht das normale Hydroxyd zuerst in das Hydrat $AlO.OH$ über.

Das frisch gefällte Hydroxyd löst sich leicht in einer Lösung von Aluminiumchlorid oder essigsaurem Aluminium. Unterwirft man diese Lösung der Dialyse (S. 258), so diffundirt das Aluminiumsalz oder Krystalloid, und es hinterbleibt im Dialysator die reine wässerige Lösung des Hydroxydes. Die Lösung besitzt schwach alkalische Reaction und wird durch geringe Mengen der Säuren, Alkalien und vieler Salze coagulirt, — das lösliche Hydroxyd verwandelt sich in die unlösliche gelatinöse Modification.

Das gallertartige Aluminiumhydroxyd besitzt die Eigenschaft, viele Farbstoffe aus ihren Lösungen zu fällen, indem es mit ihnen gefärbte, unlösliche Verbindungen (Lackfarben) bildet. Es beruht hierauf die Anwendung des Aluminiumhydroxydes in der Färberei als Beizmittel. Gewöhnlich gebraucht man zum Beizen der Gewebe das essigsaure Salz des Aluminiums. Die mit diesem Salz getränkten Gewebe werden durch Wasserdampf erhitzt, wobei das wenig beständige essigsaure Salz zersetzt wird; es entweicht Essigsäure, während das ausgeschiedene Aluminiumhydroxyd sich in der Faser des Zeuges absetzt. Taucht man das so gebeizte Zeug in die Lösung des Farbstoffes, so wird letzterer durch das Aluminiumhydroxyd auf der

Faser fixirt. Anstatt des essigsauren Salzes wird gegenwärtig ebenfalls das sich ähnlich verhaltende Natriumaluminat angewandt.

Das Aluminiumhydroxyd besitzt einen schwach säureartigen Charakter und vermag mit starken Basen salzartige Verbindungen zu geben. Verdampft man vorsichtig seine Lösung in Kali- oder Natronlauge, oder fügt man zu der Lösung Alkohol hinzu, so erhält man weisse, amorphe Verbindungen von AlO_2K, AlO_2Na und $Al(ONa)_3$; die Kaliumverbindung kann auch krystallisirt erhalten werden. Diese, Aluminate genannten Verbindungen sind wenig beständig und werden schon durch Kohlensäure unter Ausscheidung von Aluminiumhydroxyd zersetzt:

$$2AlO_2Na + CO_2 + 3H_2O = Al_2(OH)_6 + CO_3Na_2.$$

Das so erhaltene Thonerdehydrat ist, im Unterschiede zu dem aus sauren Thonerdelösungen durch Alkalien gefällten Hydrate, nicht gallertartig und in Säuren, namentlich Essigsäure, weit schwieriger löslich; es bildet die gewöhnliche Thonerde des Handels.

Aus der wässerigen Lösung der Alkalialuminate werden durch Chlorcalcium, Chlorstrontium und Chlorbaryum die entsprechenden Erdalkali-aluminate als weisse Niederschläge gefällt:

$$2AlO_2Na + CaCl_2 = (AlO_2)_2Ca + 2NaCl.$$

Aehnliche Aluminate finden sich häufig in der Natur als krystallisirte Mineralien. So bestehen die Spinelle hauptsächlich aus Magnesiumaluminat $\begin{matrix}AlO.O\diagdown\\AlO.O\diagup\end{matrix}Mg$; der Chrysoberyll ist Beryliumaluminat $\begin{matrix}AlO.O\diagdown\\AlO.O\diagup\end{matrix}Be$; der Gahnit — Zinkaluminat $\begin{matrix}AlO.O\diagdown\\AlO.O\diagup\end{matrix}Zn$. Fast alle diese, allgemein als Spinelle bezeichneten Mineralien krystallisiren, gleich den entsprechenden Chromoxydverbindungen (siehe diese) in regulären Octaëdern; nur der Chrysoberyll krystallisirt rhombisch, der Hausmannit Mn_3O_4 aber quadratisch.

In der Technik wird die Thonerde aus Kryolith (s. S. 322) oder aus Bauxit und ähnlichen Thonerde-haltenden Mineralien gewonnen. Der gepulverte Bauxit wird mit trockenem Natriumcarbonat in Flammenöfen erhitzt und das gebildete Natriumaluminat mit Wasser ausgelaugt. Aus der klaren Lösung wird durch Kohlensäure Thonerdehydrat gefällt, während Natriumcarbonat gelöst bleibt und wiedergewonnen wird. Das getrocknete Thonerdehydrat kommt als weisses Pulver in den Handel.

Die aus sauren Lösungen durch Alkalien gefällte gallertartige, leicht lösliche (colloidale) Thonerde (s. oben) wird in neuester Zeit

fabrikmässig, nach dem Verfahren von Löwig, in der Weise dargestellt, dass man die Lösung von Natriumaluminat mit Kalkmilch versetzt; es fällt Calciumaluminat aus, während in Lösung Natronhydrat enthalten ist:

$$2AlO_2Na + Ca(OH)_2 = (AlO_2)_2Ca + 2NaOH.$$

Das Calciumaluminat wird in Salzsäure gelöst:

$$(AlO_2)_2Ca + 8HCl = 2AlCl_3 + CaCl_2 + 4H_2O$$

und zu der Lösung die entsprechende Menge Calciumaluminat zugefügt, wobei Thonerdehydrat ausfällt:

$$2AlCl_3 + 3(AlO_2)_2Ca = 4Al_2O_3 + 3CaCl_2.$$

Zugleich mit der Thonerde wird nach diesem Verfahren das bei der ersten Reaction entstehende Natronhydrat gewonnen.

Leitet man in eine Lösung der Alkalibicarbonate Kohlensäure ein und fügt zu gleicher Zeit die Lösung eines Alkalialuminates hinzu, so werden weisse Niederschläge von Aluminiumalkalicarbonaten gefällt:

$$Al_2O_3.K_2O + 2CO_3NaH = Al_2O_3.K_2O.2CO_2 + 2NaOH.$$

Das entstandene Aetzalkali wird durch die Kohlensäure wieder in Bicarbonat übergeführt. Die Niederschläge bilden in trockenem Zustande weisse, kreideähnliche Massen und enthalten bei 90⁰ noch 5 Mol. Wasser: $Al_2O_3.K_2O.2CO_2 + 5H_2O$. Ihre Constitution kann durch die Formel

$$Al_2(OK)_2(CO_3)_2 \quad \text{oder} \quad Al{<}^{O>CO}_{O} \ -OK$$

ausgedrückt werden. Sie lösen sich sehr leicht in verdünnten Säuren, auch Essigsäure, unter Entwickelung von CO_2 und eignen sich zur Darstellung reiner Thonerdebeizen und antiseptischer Lösungen (Löwig).

Der basische Charakter des Aluminiumhydroxydes überwiegt den sauren, ist aber so schwach, dass letzteres mit schwachen Säuren, wie Kohlensäure, schweflige Säure, Schwefelwasserstoff, keine Salze zu bilden vermag. Fügt man zu der Lösung eines Aluminiumsalzes Natriumcarbonat, so wird Aluminiumhydroxyd gefällt, während Kohlendioxyd frei wird:

$$Al_2Cl_6 + 3CO_3Na_2 + 3H_2O = Al_2(OH)_6 + 3CO_2 + 6NaCl.$$

Aehnlich reagiren die Sulfide der Alkalien:

$$Al_2Cl_6 + 3(NH_4)_2S + 6H_2O = Al_2(OH)_6 + 3H_2S + 6NH_4Cl.$$

Aluminiumsulfat $(SO_4)_3Al_2$, schwefelsaures Aluminium, krystallisirt aus der wässerigen Lösung mit 16 Mol. H_2O in dünnen perlmutterglänzenden Blättchen, die in Wasser leicht löslich sind; sie schmelzen beim Erhitzen und verlieren alles Wasser. Das Aluminiumsulfat wird durch Auflösen von Aluminiumhydroxyd in Schwefelsäure, oder durch Zersetzen von reinem Aluminiumsilicat (Thon) mit Schwefelsäure gewonnen; man filtrirt die ausgeschiedene Kieselsäure ab und verdampft die Lösung des Sul-

fates. Fügt man zu der Lösung des Sulfates eine zur vollständigen Fällung ungenügende Menge Ammoniak, so scheiden sich basische Sulfate aus. Aehnliche basische Salze finden sich auch in der Natur; so besitzt der zur Bereitung von Alaun dienende Aluminit die Zusammensetzung $Al_2\begin{cases}(OH)_4\\ SO_4\end{cases} + 7H_2O$ oder $(AlO.O)_2SO_2 + 9H_2O$.

Das Aluminiumsulfat vermag mit den Sulfaten der Alkalimetalle sich zu Doppelsalzen zu vereinigen, welche Alaune genannt werden, wie Kaliumalaun:

$$(SO_4)_3Al_2.SO_4K_2 + 24H_2O \quad \text{oder} \quad (SO_4)_2AlK + 12H_2O.$$

Ihre Constitution wird durch folgende Formeln ausgedrückt:

$$\begin{matrix} SO_4 \searrow & \overset{VI}{} & \nearrow SO_4K \\ SO_4 \nearrow & Al_2 & \searrow SO_4K \end{matrix} + 24H_2O \quad \text{oder} \quad \begin{matrix} SO_4 \searrow & \overset{III}{Al} \\ & \nearrow Al \\ SO_4 & \\ & \searrow K \end{matrix} + 12H_2O.$$

In dieser Verbindung kann das Kalium durch Natrium, Ammonium, Rubidium, Caesium, wie auch durch Thallium vertreten werden. Aehnliche Doppelsulfate bilden ebenfalls die Sesquioxyde von Eisen, Chrom und Mangan:

$$\underset{\text{Eisenkaliumalaun}}{(SO_4)_3Fe_2.SO_4K_2 + 24H_2O} \qquad \underset{\text{Mangannatriumalaun.}}{(SO_4)_3Mn_2.SO_4Na_2 + 24H_2O}$$

Alle diese Alaune krystallisiren in regulären Octaëdern oder Würfeln und können isomorphe Gemenge bilden.

Der wichtigste unter ihnen ist der **Aluminium-Kalium** oder **gewöhnliche Alaun** (*Alumen*) $(SO_4)_2AlK + 12H_2O$. Derselbe krystallisirt aus Wasser in grossen durchsichtigen Octaëdern, welche sich in 8 Theilen Wasser von mittlerer Temperatur oder in $^1/_3$ Theil kochenden Wassers lösen. Die Lösung besitzt saure Reaction und einen süsslichen, zusammenziehenden Geschmack. Ueber Schwefelsäure verliert der Alaun 9 (oder 18) Mol. H_2O. Beim Erhitzen schmilzt er im Krystallisationswasser, verliert dann alles Wasser und bildet eine weisse voluminöse Masse — gebrannter Alaun. Fügt man zu der heissen Lösung von Alaun ein wenig Natrium- oder Kaliumcarbonat, so löst sich der anfangs gefällte Niederschlag von Aluminiumhydroxyd beim Umrühren wieder auf und beim Erkalten krystallisirt dann der Alaun in Würfeln — cubischer Alaun. Fügt man zu der Lösung mehr Natriumcarbonat hinzu, so wird das basische Salz $(SO_4)_2AlK.Al(OH)_3$ gefällt. Eine ähnliche Zusammensetzung besitzt der Alaunstein oder Alunit $(SO_4)_2(AlO)_3K + 3H_2O$, welcher in beträchtlichen Ablagerungen in der Nähe von Rom (bei Tolfa) und in Ungarn vorkommt.

Die Gewinnung des Alauns im Grossen geschieht nach verschiedenem Verfahren. 1) Aus dem Alaunstein gewinnt man ihn durch Erhitzen der Masse und Ausziehen mit heissem Wasser, wobei der gebildete Alaun in Lösung geht, während Aluminiumhydroxyd hinterbleibt; aus der so erhaltenen Lösung krystallisirt der Alaun in Combinationen des Octaëders mit Würfelflächen — römischer Alaun. 2) Als gewöhnlichstes Material zur Darstellung des Alauns diente früher der Alaunschiefer — ein Eisenkies (FeS_2) und Braunkohle enthaltender schieferiger Thon. Derselbe wird geröstet und mit Wasser befeuchtet längere Zeit der Einwirkung der Luft überlassen. Hierbei wird FeS_2 in SO_4Fe und freie Schwefelsäure umgewandelt, welche auf den Thon einwirkend Aluminiumsulfat bildet. Man laugt dann die Masse mit Wasser aus, fügt Kaliumsulfat hinzu und krystallisirt. 3) Gegenwärtig wird häufig direct Thon mit Schwefelsäure zersetzt und zu der erhaltenen Lösung von Aluminiumsulfat Kalium- oder Ammoniumsulfat hinzugefügt. 4) Als vortheilhafte Materialien zur Thonerde- und Alaungewinnung dienen ebenfalls der Bauxit und der Kryolith. Die Verarbeitung des Kryoliths zu Thonerde und Soda ist schon S. 322, die des Bauxits S. 394 beschrieben.

Der Ammoniumalaun $(SO_4)_2Al(NH_4) + 12H_2O$ krystallisirt wie der Kaliumalaun leicht in grossen Krystallen und wird gegenwärtig, seiner grösseren Billigkeit wegen, fast ausschliesslich in der Technik angewandt. Der Natriumalaun ist viel leichter löslich und krystallisirt nur schwierig. Da der in der Färberei verwandte Alaun eisenfrei sein muss, so erklärt sich hieraus die Nichtanwendbarkeit des schwer zu krystallisirenden Natriumalauns. Uebrigens wird gegenwärtig in der Praxis der Alaun immer mehr durch Aluminiumsulfat und Natriumaluminat verdrängt, welche vollständig eisenfrei erhalten werden können.

Aluminiumphosphat $PO_4Al + 4H_2O$ wird aus den Lösungen der Aluminiumsalze durch Natriumphosphat als weisser gelatinöser Niederschlag gefällt; derselbe ist in Säuren, mit Ausnahme von Essigsäure, leicht löslich.

Aluminiumsilicate. Unter den in der Natur weit verbreiteten Aluminiumdoppelsilicaten seien erwähnt: der Leucit $(SiO_3)_2AlK$, der Albit oder Natronfeldspath Si_3O_8AlNa, der gewöhnliche Feldspath (Orthoklas) Si_3O_8AlK und die verschiedenen Glimmerarten, welche beide letzteren, zugleich mit Quarz, den Granit zusammensetzen. Bei der Verwitterung derselben, unter dem Einflusse von Wasser und Kohlensäure der Luft, werden die Silicate der Alkalimetalle gelöst und vom Wasser weggewaschen, während das unlösliche Aluminiumsilicat als Thon zurückbleibt. Der ganz reine Thon ist weiss und wird Kaolin oder Porzellanthon genannt; seine Zusammensetzung entspricht

meistens der Formel $(SiO_3)_3Al_2.Al_2O_5H_4$ oder $Si_2O_9Al_2H_4$. Mengt man Thon mit Wasser, so erhält man eine zähe knetbare Masse. Durch Trocknen und Brennen wird die Masse fest und hart und ist um so feuerbeständiger, je reiner der Thon war. Es beruht hierauf die Anwendung des Thons zur Anfertigung von Thonwaaren, vom rohen Ziegelstein an bis zum Porzellan.

Zur Darstellung von Porzellan nimmt man ein sehr feines Gemenge von Kaolin, Feldspath und Quarz. Beim starken Glühen schmilzt der Feldspath, füllt die Poren des Thons an und bildet so eine zusammengesinterte durchscheinende Masse — das Porzellan. Wird die Masse weniger stark geglüht, so bleibt sie porös und bildet die zu feinerem Thongeschirr dienende Fayence. Um das Fayencegeschirr für Wasser undurchdringlich zu machen, wird es mit einer Glasur überzogen. Dieselbe besteht aus verschiedenartigen, leicht schmelzbaren Silicaten. Grobe Thongefässe werden aus unreinem Thon verfertigt; man glasirt sie gewöhnlich in der Weise, dass man beim Brennen in den Ofen Kochsalz wirft. Letzteres wird durch die heissen Wasserdämpfe in Salzsäure und Natriumhydroxyd zersetzt, welches auf der Oberfläche mit dem Thon ein leichtschmelzbares Silicat bildet.

Ultramarin. Das in der Natur als Lasurstein (*lapis lazuli*) vorkommende seltene Mineral, welches früher unter dem Namen Ultramin als sehr werthvolle blaue Farbe benutzt wurde, kann als eine Verbindung von Aluminiumnatriumsilicat mit Polysulfiden des Natriums aufgefasst werden. Gegenwärtig wird das Ultramarin in grossen Mengen künstlich dargestellt, indem man ein Gemenge von Thon, trockener Soda (oder Natriumsulfat), Schwefel und Holzkohle bei Luftabschluss erhitzt. Es bildet sich hierbei zuerst eine grüne Masse — das grüne Ultramarin. Dieselbe wird sodann mit Wasser gewaschen, getrocknet, mit Schwefelpulver gemengt und gelinde bei Luftzutritt erhitzt, bis die gewünschte blaue Färbung eingetreten ist — das blaue Ultramarin. Als Ursache der blauen Färbung nimmt man gewöhnlich die Existenz einer complicirten Schwefelverbindung an, deren Natur indessen noch nicht aufgeklärt ist. Uebergiesst man das Ultramarin mit Salzsäure, so verschwindet die Färbung unter Freiwerden von Schwefel und Schwefelwasserstoff, — was auf die Existenz eines Polysulfides hinweist. Gegenwärtig werden auch violette und rothe Ultramarine bereitet, indem man über gew. Ultramarin bei 100—150^0 trockenes Chlorwasserstoffgas und Luft leitet.

Seltene Erdmetalle.

In einigen sehr seltenen Mineralien, wie Cerit, Gadolinit, Euxenit, Orthit, die hauptsächlich in Schweden und Grönland vorkommen, findet sich eine Reihe von Metallen, die in ihrem Gesammtverhalten dem Aluminium sehr nahe stehen (vgl. S. 388). Es sind das: Yttrium, Cer, Lanthan, Didym und die erst jüngst entdeckten Elemente Scandium, Ytterbium, Erbium, Terbium, Thulium, Samarium (Decipium). Dieselben bilden meist schwerlösliche oxalsaure Salze und werden daher durch Oxalsäure aus ihren Salzlösungen gefällt. Ferner geben sie meist schwerlösliche Sulfate und Doppelsulfate, von denen die Kaliumdoppelsalze nach der Formel $Me_2(SO_4)_3 3K_2SO_4$ zusammengesetzt sind. Die verschiedene Zersetzbarkeit ihrer Nitrate beim Erhitzen bietet ein erfolgreiches Mittel für ihre Abscheidung und Trennung.

Am genauesten untersucht sind unter ihnen Lanthan, Cer und Didym, deren Atomgewichte durch die Bestimmung der specif. Wärme der freien Metalle (s. S. 283), wenigstens sehr angenähert festgestellt sind. Das Atomgewicht des Yttriums (89) scheint durch den Isomorphismus seines Sulfates mit Didymsulfat sicher gestellt. Die früher als einheitliche Substanz betrachtete Erbinerde besteht, nach Nilson und Cleve, aus 6 verschiedenen Erden: Scandium, Ytterbin, Thulin, Erbin, Terbin und einer mit X bezeichneten Erde. Nur die beiden ersteren sind bis jetzt genauer charakterisirt, und bietet namentlich die Scandinerde ein besonderes Interesse, da das in ihr enthaltene Metall Scandium, mit dem Atomgewicht 44, eine bisher vorhandene Lücke in der ersten grossen Periode ausfüllt. Alle seine Eigenschaften haben sich im Wesentlichen mit denen des theoretisch aus dem periodischen System erschlossenen und Ekabor genannten Elementes übereinstimmend erwiesen (verg. Gallium).

Scandium, $Sc = 44$, namentlich im Euxenit und Gadolinit enthalten, ist noch nicht im freien Zustande abgeschieden worden. Sein Oxyd Sc_2O_3, wird durch Glühen des Hydrates oder Nitrates erhalten, und bildet ein weisses, unschmelzbares Pulver (ähnlich der Magnesia und Beryllerde); sein specif. Gewicht beträgt 3,86, die specif. Wärme 0,1530. Das Hydrat $Sc(OH)_3$ wird aus den Salzlösungen durch Alkalien als gelatinöse Masse gefällt und ist im Ueberschuss der Alkalien nicht löslich. Das Nitrat krystallisirt in kleinen Prismen und wird durch Erhitzen nur schwer zersetzt. Das Kaliumdoppelsulfat $Sc_2(SO_4)_3.3K_2SO_4$ ist in warmem Wasser löslich, nicht aber in Kaliumsulfatlösung. Das Chlorid des Scandiums giebt ein charakteristisches Funkenspectrum.

Yttrium, $Y = 89$, ist in seinen Verbindungen schon seit lange bekannt, scheint aber meist nicht in reinem Zustande untersucht zu sein. Es findet sich hauptsächlich im Gadolinit (gegen 35%). Sein Kaliumdoppelsulfat ist in Kaliumsulfatlösung löslich, wodurch es leicht von Cer, Lanthan und Didym getrennt werden kann. Sein Nitrat wird weit schwieriger als das des Scandiums und Ytterbiums zersetzt. Das Chlorid $YCl_3 + 7H_2O$ bildet grosse Prismen und giebt ein Funkenspectrum.

Lanthan, La = 138,2, aus dem Chlorid durch Electrolyse abgeschieden, gleicht nach Farbe und Glanz dem Eisen, oxydirt sich an der Luft und verbrennt in einer Flamme mit hellem Licht. Sein specif. Gewicht beträgt 6,16, die specif. Wärme 0,0448. Das Hydrat $La(OH)_3$ wird als Gallerte gefällt und reagirt alkalisch.

Cer, Ce = 140, findet sich namentlich im Cerit (gegen 60%) und wird ebenfalls durch Electrolyse des Chlorides gewonnen. Es ist dem Lanthan sehr ähnlich, ist aber bei gewöhnlicher Temperatur luftbeständiger als letzteres; dagegen verbrennt es viel leichter, so dass abgesprengte Partikelchen sich von selbst entzünden. Das specif. Gewicht des geschmolzenen Metalles beträgt 6,72, die specif. Wärme 0,0448. Ausser den Salzen des Sesquioxydes Ce_2O_3 (Cerosalze) bildet es noch Salze des Dioxydes CeO_2 (Cerisalze). Die Cerosalze sind farblos, während die Cerisalze gelb bis braun gefärbt sind; aus ersterem wird durch unterchlorigsaure Salze rothes Cerihydroxyd $Ce(OH)_4$ gefällt. Mit wässeriger Flusssäure entsteht aus letzterem ein Certetrafluorid $CeFl_4 + H_2O$. Es ergiebt sich aus diesen Verbindungen, dass das Cer auch vierwerthig ist und wahrscheinlich zur vierten Gruppe des periodischen Systems gehört (s. S. 269).

Didym, Di = 142 oder 145,2 gleicht im freien Zustande sehr dem Lanthan, besitzt aber eine etwas gelbliche Farbe; es oxydirt sich an der Luft und verbrennt in der Flamme mit hellem Licht. Sein specif. Gewicht beträgt 6,54, die specif. Wärme 0,0456. Das Didymoxyd Di_2O_3 bildet ein weisses Pulver; seine Salze sind rosenroth oder violett gefärbt. Ausser diesen Sesquioxydverbindungen ist noch ein Didympentoxyd $Di_2O_5 + 3H_2O$ erhalten worden, nach welchem das Didym vielleicht zur Gruppe V des periodischen Systems gehört.

Alle drei Metalle, Didym, Cer und Lanthan, geben als Chloride Funkenspectra. Das Didym unterscheidet sich durch die Fähigkeit seiner Salze in fester oder gelöster Form bestimmte Lichtstrahlen zu absorbiren und ein sehr charakteristisches Absorptionsspectrum zu geben.

Dem Didym sehr ähnlich ist das **Samarium** Sm = 150(Sm_2O_3), welches im Orthit, Thorit und Samarskit vorkommt und sich durch ein Absorptions- und Funkenspectrum charakterisirt.

Ytterbium, Yb = 173. Sein Oxyd Yb_2O_3, die Ytterbinerde, wird aus der sog. Erbinerde (aus Euxenit und Gadolinit) durch wiederholtes partielles Erhitzen des Nitratgemenges erhalten, wobei das Scandiumnitrat zuerst zersetzt wird. Es bildet ein weisses unschmelzbares Pulver, vom specif. Gewicht 9,17; seine specif. Wärme beträgt 0,0646. Die Salze des Ytterbiums sind farblos und zeigen keine Absorptionsspectren.

Die neben Scandin und Ytterbin vorhandene **Erbinerde** Er_2O_3 (Er = 166) ist röthlich gefärbt. Ihre Salze geben ähnlich denen des Didyms ein Absorptionsspectrum. Die **Terbinerde** Tr_2O_3(Tr = 150), die besonders reichlich im Samarskit vorkommt, ist orangegelb und der Erbinerde sehr ähnlich, zeigt aber kein Absorptionsspectrum.

Gruppe des Galliums.

In ähnlicher Beziehung wie Cu, Ag und Au zum Natrium, wie Zn, Cd und Hg zum Magnesium, stehen zum Aluminium die 3 Schwermetalle Gallium, Indium und Thallium (s. S. 388):

Cu 63,2	Zn 64,9	Ga 69,8	—	As 75
Ag 107,6	Cd 111,9	In 113,4	Sn 117	Sb 119
Au 196,2	Hg 199,8	Tl 204,6	Pb 206	Bi 207.

Sie bilden die entsprechenden Glieder der drei grossen Perioden und schliessen sich als zweite Untergruppe an das Aluminium an, während die erste mehr basische Untergruppe durch einige Ceritmetalle gebildet wird (vgl. S- 388). Durch diese Stellung im periodischen System wird der Gesammtcharakter der drei zu besprechenden Elemente in weitem Maasse bestimmt, indem nach allen Richtungen gesetzmässige Beziehungen hervortreten, wie das z. B. an den specif. Gewichten, den Schmelzpunkten und andern physikalischen Eigenschaften der freien Metalle ersichtlich ist:

	Ga	Jn	Tl
Atomgewicht	69,8	113,4	203,6
Spec. Gewichte	5,9	7,4	11,8
Schmelzpunkte	30°	176°	290°

Zu der Gruppe III des periodischen Systems gehörend, bilden Ga, In und Tl Verbindungen der dreiwerthigen Form, welche den Aluminiumverbindungen in manchen Beziehungen ähnlich sind.

Gleich den andern Elementen mit hohem Atomgewicht (Au, Hg, Pb) zeigt das Thallium grössere Abweichungen von den Gruppeneigenschaften (vgl. S. 358), was sich namentlich darin äussert, dass es ausser den Verbindungen der Form TlX_3 auch solche der Form TlX zu bilden vermag. Fasst man aber das Thallium als Glied der letzten grossen Periode auf (Pt, Au, Hg, Tl, Pb, Bi), so findet man, dass auch seine Verbindungsformen, gleich denen der andern Elemente dieser Reihe, einer merkwürdigen Gesetzmässigkeit unterliegen, und zwar sowohl nach der höchsten als nach der niedrigsten Verbindungsstufe:

$PtCl_2$	AuCl	HgCl	TlCl	$PbCl_2$	$BiCl_3$
$PtCl_4$	$AuCl_3$	$HgCl_2$	$TlCl_3$	$PbCl_4$	BiX_5.

1. Gallium.

Ga = 69,8.

Das Gallium wurde 1875 von Lecoq de Boisbaudran mittelst der Spectralanalyse in einer Zinkblende von Pierrefitte entdeckt. Schon im Jahre 1870 sagte Mendelejeff, auf Grund der von ihm gegebenen Tabelle des periodischen Systems der Elemente, die Existenz eines Metalles voraus (zwischen dem Aluminium und Indium stehend, mit dem Atomgewicht nahe = 69), das er Ekaaluminium nannte und dessen Eigenschaften durch seine Stellung im System in weitem Masse bestimmt waren. Die Uebereinstimmung der meisten damals bekannten Eigenschaften des Galliums mit denen des theoretischen Ekaaluminiums, machte es überaus wahrscheinlich, dass das Gallium dieses theoretisch erschlossene Element darstelle. Gegenwärtig ist die volle Bestätigung dadurch gegeben, dass das experimentell bestimmte Atomgewicht sich mit dem theoretischen übereinstimmend erwiesen hat.

Das Gallium ist bis jetzt nur in sehr geringer Menge erhalten und nur unvollständig untersucht worden. Es charakterisirt sich durch sein aus zwei violetten Linien bestehendes Spectrum. In freiem Zustande, durch Electrolyse der ammoniakalischen Lösung seines Sulfates abgeschieden, stellt es ein weisses hartes Metall dar, vom specif. Gewicht 5,9, mit dem Schmelzpunkt 30°. Es oxydirt sich an der Luft nur oberflächlich, wird durch Wasser nicht verändert und ist bis zur Rothgluth nicht flüchtig. Aehnlich dem Aluminium wird es durch Salpetersäure kaum angegriffen, löst sich aber leicht in Salzsäure.

Galliumoxyd Ga_2O_3 entsteht beim Glühen des Nitrates und bildet eine weisse Masse, die im Wasserstoffstrom erhitzt sublimirt. Das **Hydroxyd** $Ga(OH)_3$ wird aus seinen Salzen durch Alkalien als flockiger Niederschlag gefällt, der leicht in Alkalien, etwas schwerer in Ammoniak löslich ist.

Galliumchlorid $GaCl_3$ entsteht beim Erwärmen von Gallium in Chlorgas, bildet grosse farblose Krystalle, die bei 75° schmelzen, sublimirt schon gegen 60° und siedet bei 215—220°. Seine Dampfdichte entspricht bei 440° der Formel $GaCl_3$, bei 270° aber sehr nahe der Formel Ga_2Cl_6. Das Galliumchlorid raucht, ähnlich dem Aluminiumchlorid, an der Luft, zerfliesst und zersetzt sich beim Verdunsten seiner wässerigen Lösung.

Galliumnitrat $Ga(NO_3)_3$ und **Galliumsulfat** $Ga_2(SO_4)_3$ sind krystallinisch und leicht zerfliesslich; letzteres bildet mit Ammoniumsulfat das Doppelsalz $Ga_2(SO_4)_3.SO_4(NH_4)_2 + 24H_2O$, das dem Alaun sehr ähnlich ist.

Durch Schwefelwasserstoff wird Gallium nur aus essigsaurer Lösung gefällt.

2. Indium.

In = 113,4.

Wegen einiger Aehnlichkeit mit dem Zink wurde das Indium als zweiwerthiges Metall und seine Verbindungen als nach der Form InX_2 zusammengesetzt betrachtet; es ergab sich hieraus das Atomgewicht des Indiums zu 75,6. Aus der Bestimmung der specifischen Wärme folgt aber, dass das Atomgewicht anderthalbmal so gross ist (vgl. S. 283). Das Indium ist daher dreiwerthig und seine Verbindungen sind nach der Form InX_3 zusammengesetzt. Nach der so festgestellten Atomgewichtgrösse gehört das Indium zur Gruppe des Aluminiums, mit welchem es auch in seinen Verbindungen einige Aehnlichkeit zeigt.

Das Indium wurde 1863 von Reich und Richter vermittelst der Spectralanalyse entdeckt; sein Spectrum charakterisirt sich durch eine sehr helle indigoblaue Linie — daher auch der Name. Es kommt nur in sehr geringen Mengen, namentlich in einigen Zinkblenden zu Freiberg und am Harz vor.

Das Indium ist ein silberweisses, weiches und zähes Metall, vom specif. Gewicht 7,42. Es schmilzt bei 176 ^{0} und destillirt in der Weissglühhitze. Bei gewöhnlicher Temperatur verändert es sich nicht an der Luft; erhitzt, verbrennt es mit blauer Flamme zu Indiumoxyd. In Salzsäure und Schwefelsäure ist es nur schwierig löslich, sehr leicht aber in Salpetersäure.

Indiumchlorid $InCl_3$ wird durch Einwirkung von Chlor auf metallisches Indium oder auf ein glühendes Gemenge von Indiumoxyd mit Kohle erhalten. Es sublimirt in weissen, glänzenden Blättchen, die an der Luft zerfliessen. Seine Dampfdichte entspricht der Formel $InCl_3$. In wässeriger Lösung wird es beim Eindampfen nicht zersetzt.

Indiumoxyd In_2O_3 wird durch Erhitzen des Hydroxydes erhalten und bildet ein gelbes Pulver.

Indiumhydroxyd $In(OH)_3$ wird aus den Lösungen der Indiumsalze durch Alkalien als gelatinöser Niederschlag gefällt, der in Kali- und Natronlauge löslich ist.

Indiumnitrat $(NO_3)_3In$ krystallisirt mit 3 Molecülen H_2O in weissen zerfliesslichen Nadeln.

Indiumsulfat $(SO_4)_3In_2$ hinterbleibt beim Eindampfen der Lösung von Indium in Schwefelsäure als gallertartige Masse, welche $3H_2O$ enthält. Mit Ammoniumsulfat bildet es einen Alaun.

Indiumsulfid In_2S_3 wird aus den Lösungen der Indiumsalze durch Schwefelwasserstoff als gelber Niederschlag gefällt.

3. Thallium.

Tl = 203,6.

Das Thallium ist in der Natur ziemlich verbreitet, kommt aber nur in geringer Menge vor. In dem sehr seltenen Mineral

Crookesit sind, neben Kupfer, Selen und Silber, gegen 17 % Thallium enthalten. Es begleitet häufig das Kalium im Sylvin und Carnallit und in Mineralquellen, und ist namentlich in einigen Schwefelkiesen und Zinkblenden enthalten. Beim Rösten dieser Kiese, zur Schwefelsäuredarstellung nach dem Kammerprocess, setzt es sich im Flugstaub und im Kammerschlamm ab, und wurde in letzterem 1863 fast gleichzeitig von Crookes und Lamy mittelst der Spectralanalyse entdeckt.

Zur Abscheidung des Thalliums wird der Flugstaub mit Wasser oder Schwefelsäure ausgekocht und aus der Lösung durch Salzsäure Thalliumchlorür gefällt. Das Thalliumchlorür wird dann in Thalliumsulfat verwandelt und aus letzterem durch Zink oder mittelst Electrolyse freies Thallium abgeschieden.

Das Thallium ist ein weisses Metall, weich wie Natrium, vom specif. Gewicht 11,8. Es schmilzt bei 290° und destillirt in der Weissglühhitze. An feuchter Luft oxydirt es sich oberflächlich sehr rasch; Wasser zersetzt es bei gewöhnlicher Temperatur nicht. Man bewahrt es daher am besten unter Wasser, in einem geschlossenen Gefässe auf. Bei Zutritt von Luft löst es sich allmählich in Wasser zu Thalliumhydroxyd und Thalliumcarbonat. An der Luft erhitzt, verbrennt das Thallium mit schön grüner Flamme, deren Spectrum eine sehr intensive, grüne Linie zeigt (daher der Name Thallium, von *θαλλος*, grün). In Schwefelsäure und Salpetersäure ist das Thallium leicht löslich; durch Salzsäure wird es wegen der Unlöslichkeit des Thalliumchlorürs nur wenig angegriffen.

Das Thallium bildet zwei Reihen von Verbindungen: die Oxydul- oder Thallo TlX und die Oxyd- oder Thalli-Verbindungen TlX_3 (s. S. 401). Die ersteren sind den Verbindungen der Alkalimetalle (wie auch denen des Silbers) sehr ähnlich. Es äussert sich dies namentlich in der Löslichkeit des Hydroxydes und Carbonates in Wasser; die Lösungen derselben besitzen alkalische Reaction. Ferner sind viele Salze des Thalliumoxyduls isomorph mit den Kaliumsalzen und bilden ganz ähnliche Doppelsalze. Der Unlöslichkeit seiner Schwefel- und Halogenverbindungen nach, nähert sich das einwerthige Thallium dem Silber und Blei.

In den nach der Form TlX_3 constituirten Oxydverbindungen ist das Thallium gleich dem Aluminium dreiwerthig, zeigt aber sonst kaum eine Aehnlichkeit mit dem letzteren.

Die Verbindungswärme einiger Thalliumoxydulverbindungen beträgt:

$(Tl_2,O) = 42,2$ $(Tl,Cl) = 48,5$ $(Tl,Br) = 41,2$ $(Tl,J) = 30$
$(Tl,O,H) = 56,9$ $(Tl_2,S,O_4) = 210,9$ $(Tl,N,O_3) = 58,1$.

Die Lösungswärme aller dieser Verbindungen ist negativ. Aus den angeführten Zahlen erklärt sich z. B. das Verhalten des Thalliums gegen Wasser und die Säuren.

Die Bildungswärme der Oxydverbindungen in wässeriger Lösung beträgt:

$(Tl,Cl_3,Aq) = 89,0$ $(Tl,Br_3,Aq) = 56,1$ $(Tl,J_3,Aq) = 10,5$
$(Tl_2,O_3,3H_2O) = 86,9$.

1. Oxydulverbindungen des Thalliums.

Thalliumoxydul Tl_2O entsteht bei der Oxydation des Thalliums an der Luft und beim Erhitzen des Hydroxydes auf 100°. Es bildet ein schwarzes Pulver, das sich in Wasser zu dem Hydroxyde löst.

Thallohydroxyd Tl(OH) kann auch durch Zersetzen von Thalliumsulfat mit der aequivalenten Menge Aetzbaryt erhalten werden und krystallisirt mit 1 Mol. H_2O in gelblichen Prismen. Es löst sich leicht in Wasser und Alkohol zu stark alkalischen Lösungen.

Thalliumchlorür TlCl wird aus den Lösungen der Oxydulsalze durch Salzsäure als weisser, käsiger Niederschlag gefällt, der in Wasser schwer löslich ist. Aus der heissen Lösung scheidet es sich in kleinen Krystallen ab. Es schmilzt bei 427° und siedet gegen 715°; mit Platinchlorid bildet es, ähnlich dem Chlorkalium, ein in Wasser unlösliches Doppelsalz $PtCl_4.2TlCl$. Aehnlich wird das Bromür als weisser, das Jodür als gelber Niederschlag erhalten.

Thallosulfat SO_4Tl_2 krystallisirt in rhombischen Prismen, die mit Kaliumsulfat isomorph sind. Es löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in 20 Theilen Wasser. Mit den Sulfaten der Metalle der Magnesiumgruppe, des Eisenoxyduls, Kupferoxyds etc. (Seite 349) bildet es Doppelsalze, z. B. $SO_4Mg.SO_4Tl_2 + 6H_2O$, die den entsprechenden Doppelsalzen des Kalium- und Ammoniumsulfats ganz ähnlich und isomorph sind. Ferner bildet es mit den Sulfaten der Sesquioxyde der Eisengruppe Thalliumalaune, z. B. $(SO_4)_2AlTl + 12H_2O$, die dem Kaliumalaun $(SO_4)_2AlK + 12H_2O$ ganz ähnlich sind.

Thallocarbonat CO_3Tl_2 entsteht aus dem Oxydul durch Absorption von Kohlendioxyd, krystallisirt in Nadeln, die bei ge-

wöhnlicher Temperatur in 20 Th. Wasser löslich sind, und reagirt alkalisch.

Thalliumsulfür Tl_2S wird aus den Lösungen der Oxydulsalze als schwarzer, in Wasser unlöslicher Niederschlag gefällt.

2. Oxydverbindungen des Thalliums.

Thalliumchlorid $TlCl_3$ entsteht durch Einwirkung von Chlor auf Thallium oder Thalliumchlorür unter Wasser und ist in Wasser leicht löslich. Gegen 100^0 zersetzt es sich in TlCl und Cl_2. Aus seinen Lösungen fällen Alkalien **Thallihydroxyd** TlO.OH, als ein braunes Pulver, das bei 100^0 in schwarzes **Thalliumoxyd** Tl_2O_3 übergeht. Letzteres zersetzt sich beim weiteren Erhitzen in Thalliumoxydul und Sauerstoff.

Das Oxyd und das Hydroxyd lösen sich in Salpetersäure, Salzsäure und Schwefelsäure zu den entsprechenden Salzen: $(NO_3)_3Tl$, $TlCl_3$, $(SO_4)_3Tl_2$.

Leitet man durch die Lösung von Thallihydroxyd in Kalilauge Chlor, so färbt sich dieselbe intensiv violett, indem wahrscheinlich das Kaliumsalz einer Thalliumsäure entsteht, deren Zusammensetzung noch unbekannt ist.

Die Thalliumverbindungen sind giftig. Sie dienen zur Bereitung des Thalliumglases, das das Licht noch stärker bricht als Bleiglas. Das Spectrum der Thalliumflamme zeigt eine sehr helle grüne Linie (siehe die Spectraltafel).

Zinn und Blei.

Zinn und Blei gehören mit Silicium und Kohlenstoff zu einer Gruppe, in welcher der dem zunehmenden Atomgewicht entsprechende Uebergang vom metalloiden zum metallischen Charakter deutlich zum Ausdruck kommt:

$$C = 11{,}9 \quad Si = 28 \quad - = 73 \quad Sn = 117{,}5 \quad Pb = 206{,}4.$$

Die Unterschiede zwischen diesen Elementen sind nur rein graduelle; die scheinbar grössere Differenz zwischen dem metalloiden Silicium und dem metallischen Zinn, erklärt sich daraus, dass das dem Arsen der Stickstoffgruppe entsprechende Glied, mit dem Atomgewicht nahe = 73, nicht bekannt ist (vgl. Seite 175).

Gleich dem Kohlenstoff und Silicium ist das Zinn vier-

werthig und giebt ganz analoge Verbindungen, wie $SnCl_4$, SnO_2. Dem Zinndioxyd entsprechen die Hydrate $Sn(OH)_4$ und $SnO(OH)_2$, von denen nur das letztere Salze bildet (vgl. S. 246). Indessen ist die Zinnsäure nur eine schwache Säure, deren Alkalisalze alkalisch reagiren und auch wenig beständig sind. Zugleich besitzt dieselbe auch einen basischen Charakter und bildet daher auch Salze mit Säuren. Es wird daher das Zinnsäureanhydrid SnO_2 auch Zinnoxyd und die Zinnsäure SnO_3H_2 Zinnoxydhydrat genannt. Die Metallsalze der Zinnsäure (wie SnO_3Na_2) heissen Stannate, ihre mit Säuren gebildete Salze Zinnoxydsalze oder Stannisalze.

Sodann bildet das Zinn auch Verbindungen der Form SnX_2 (dem CO entsprechend), in denen es zweiwerthig erscheint. Das Monoxyd SnO, auch Zinnoxydul genannt, besitzt einen entschieden basischen Charakter und bildet Salze nur mit Säuren — die Zinnoxydul- oder Stannosalze.

Eine weitere Steigerung des metallisch-basischen Charakters zeigt sich im Blei, welches gleich dem Zinn zwei Reihen von Verbindungen, nach den Formen PbX_4 und PbX_2, bildet. Während indessen beim Zinn die Verbindungen SnX_4 beständiger sind als diejenigen der Form SnX_2, bildet das Blei fast ausschliesslich Verbindungen der Form PbX_2, in denen es zweiwerthig functionirt. Die Vierwerthigkeit des Bleis äussert sich fast nur in seinen metallorganischen Verbindungen (wie $Pb(CH_3)_4$, $Pb(C_2H_5)_4$ — s. S. 271), ferner im Bleidioxyd PbO_2. Letzteres bildet mit Säuren keine entsprechenden Salze, sondern giebt 1 Atom Sauerstoff ab, unter Bildung von Salzen des Monoxydes PbO; mit Salzsäure erwärmt entwickelt es Chlor. Es verhält sich demnach ähnlich den Hyperoxyden und wird daher gewöhnlich Bleihyperoxyd genannt (s. S. 289). Indessen zeigt sich eine deutliche Gradation in der Reihe SiO_2, SnO_2, PbO_2. Die Beständigkeit und Acidität schwächt sich zwar successive ab, dennoch bewahrt das Bleioxyd den säureartigen Charakter und vermag mit Alkalien Salze zu bilden (wie PbO_3K_2), welche den Salzen der Zinnsäure sehr ähnlich sind. Das Bleidioxyd PbO_2 ist daher als das Anhydrid einer Bleisäure PbO_3H_2 aufzufassen.

Die Zusammengehörigkeit von Zinn und Blei zu einer Gruppe ergiebt sich auch aus der Bildungswärme ihrer Verbindungen:

$(Sn,Cl_2) = 80,8$	$(Sn,O) = 68$	$(Sn,Cl_4) = 127$	$(Sn,O_2) = 136$
$(Pb,Cl_2) = 82,7$	$(Pb,O) = 50,3$	$(Pb,Cl_4) =$ —	$(Pb,O_2) = 74.$

Es erklärt sich aus diesen Zahlen, z. B. dass aus Zinnchlorid (wie auch aus andern Säuresalzen) Zinn durch Blei ausgeschieden wird, während

umgekehrt aus Bleioxyd in alkalischer Lösung Blei durch Zinn gefällt wird (v. S. 293).

1. Zinn.

$Sn = 117,5.$

Das Zinn (Stannum) findet sich in der Natur hauptsächlich als Zinndioxyd SnO_2 (Zinnstein) in England (Cornwall), Sachsen und Indien. Zur Darstellung des metallischen Zinns wird der Zinnstein geröstet, geschlämmt und mit Kohle in Flammenöfen erhitzt:

$$SnO_2 + 2C = Sn + 2CO.$$

Das so gewonnene Zinn enthält gewöhnlich Eisen, Arsen und andere Metalle beigemengt; um es zu reinigen, schmilzt man es bei niedriger Temperatur, wobei das reine Zinn, die andern Metalle hinterlassend, abfliesst. Das auf den indischen Inseln (Malacca) gewonnene Zinn ist fast chemisch rein, während das englische Spuren von Arsen und Kupfer enthält.

Das Zinn ist ein fast silberweisses, stark glänzendes Metall, vom specif. Gewicht 7,3. Es hat eine krystallinische Structur; biegt man einen Zinnstab, so hört man ein eigenthümliches Geräusch (Zinngeschrei), das von der gegenseitigen Reibung der verwachsenen Krystalltheilchen herrührt. Auch durch Anätzen einer glatten Zinnfläche mit Salzsäure erkennt man die krystallinische Structur an der auftretenden eigenthümlichen Streifung (moirirtes Zinn). Ganz reines compactes Zinn zerfällt bei niedriger Temperatur allmählich in ein Aggregat kleiner quadratischer Krystalle. Das Zinn ist ziemlich weich und sehr dehnbar und lässt sich in dünne Blätter auswalzen (Stanniol). Bei 200^0 wird es spröde und lässt sich dann pulvern. Es schmilzt bei 228^0 und destillirt in der Weissglühhitze (gegen 1700^0); an der Luft erhitzt, verbrennt es mit intensivem weissem Licht zu Zinndioxyd. Bei gewöhnlicher Temperatur oxydirt es sich nicht an der Luft, und widersteht der Einwirkung vieler Körper, weshalb es auch zum Verzinnen kupferner und eiserner Kochgeschirre angewandt wird.

Von den Legirungen des Zinns ist, ausser der Bronze (S. 376) und dem Schnellloth (S. 413), noch das Britanniametall bemerkenswerth, welches aus 9 Th. Zinn und 1 Th. An-

timon besteht und häufig noch 2—3 % Zink und bis zu 1 % Kupfer enthält.

In heisser Salzsäure löst sich das Zinn unter Wasserstoffentwicklung zu Zinnchlorür:

$$Sn + 2HCl = SnCl_2 + H_2.$$

Durch concentrirte Schwefelsäure wird es beim Erhitzen zu Stannosulfat gelöst. Durch etwas verdünnte Salpetersäure wird es zu Metazinnsäure oxydirt; wasserfreie Salpetersäure NO_3H lässt es unverändert. Beim Kochen mit Kali- oder Natronlauge wird es zu zinnsauren Salzen gelöst:

$$Sn + 2KOH + H_2O = SnO_3K_2 + 2H_2.$$

Das Zinn bildet zwei Reihen von Verbindungen: die Zinnoxydul- und die Zinnoxyd- oder Zinnsäureverbindungen (s. S. 407).

1. Oxydulverbindungen des Zinns.

Zinndichlorid $SnCl_2$, oder Zinnchlorür, entsteht beim Auflösen von Zinn in concentrirter Salzsäure. Beim Verdunsten der Lösung krystallisirt es mit 2 Molecülen Wasser ($SnCl_2 + 2H_2O$), die es bei 100^0 verliert. Unter dem Namen Zinnsalz wird dieses Salz in der Färberei als Beizmittel angewandt. Das wasserfreie Zinnchlorür, welches auch durch Erhitzen von Zinn in trockenem Chlorwasserstoffgas erhalten werden kann, schmilzt bei 250^0 und destillirt gegen 620^0 ohne Zersetzung. Die Dampfdichte entspricht bei 600—700^0 der Formel Sn_2Cl_4, bei 900^0 aber der Formel $SnCl_2$.

In Wasser ist das Zinnchlorür leicht löslich. Die Lösung wirkt stark reducirend und absorbirt an der Luft Sauerstoff unter Ausscheidung von basischem Zinnchlorür:

$$3SnCl_2 + O + H_2O = 2Sn\begin{matrix}\diagup Cl \\ \diagdown OH\end{matrix} + SnCl_4.$$

Bei Gegenwart von Salzsäure entsteht nur Zinnchlorid. Aus Quecksilberchloridlösung wird durch Zinnchlorür Quecksilberchlorür und metallisches Quecksilber gefällt (s. S. 364). Mit Chlor verbindet sich das Chlorür zu Chlorid. Mit vielen Metallchloriden vereinigt es sich zu Doppelsalzen, wie $SnCl_2.2KCl$ und $SnCl_2.2NH_4Cl$.

Zinnmonoxyd SnO, oder Zinnoxydul, entsteht beim Erhitzen seines Hydrates SnO_2H_2 in einer Atmosphäre von Kohlendioxyd

und bildet ein schwarzbraunes Pulver, welches, an der Luft erhitzt, sich entzündet und zu Zinndioxyd verbrennt. Fügt man zu der Lösung von Zinndichlorid eine Lösung von Natriumcarbonat, so scheidet sich ein weisser Niederschlag von **Stannohydroxyd** (Zinnoxydulhydrat) $Sn(OH)_2$ aus:

$$SnCl_2 + CO_3Na_2 + H_2O = Sn(OH)_2 + 2NaCl + CO_2.$$

In Ammoniak ist es unlöslich, löst sich aber leicht in Kalilauge. Beim langsamen Verdunsten der alkalischen Lösung scheiden sich dunkle Krystalle von Zinnoxydul (SnO) aus; kocht man die Lösung, so zersetzt sich das Hydroxyd in zinnsaures Kalium (SnO_3K_2), welches gelöst bleibt, und in metallisches Zinn.

Beim Auflösen in Säuren bildet das Hydroxyd Salze. Das Zinnchlorür $SnCl_2$ und das Stannosulfat SO_4Sn entstehen auch beim Erwärmen von Zinn mit concentrirter Salzsäure, resp. Schwefelsäure. Das Stannosulfat scheidet sich beim Verdunsten der Lösung in kleinen körnigen Krystallen aus.

Zinnsulfür SnS, Einfach-Schwefelzinn, wird aus den Lösungen der Zinnoxydulsalze ($SnCl_2$) durch Schwefelwasserstoff als ein dunkelbrauner, amorpher Niederschlag gefällt. Durch Zusammenschmelzen von Zinn und Schwefel erhalten, bildet es eine blaugraue krystallinische Masse. In concentrirter Salzsäure löst es sich unter H_2S-Entwickelung zu Zinnchlorür. In den Schwefelalkalien ist es unlöslich; wird es aber zugleich mit Schwefel gekocht, so löst es sich zu Sulfostannaten (S. 412):

$$SnS + S + K_2S = SnS_3K_2.$$

2. Zinnoxydverbindungen.

Zinntetrachlorid $SnCl_4$, oder Zinnchlorid, entsteht bei der Einwirkung von Chlor auf erhitztes Zinn oder auf $SnCl_2$. Es ist eine farblose, an feuchter Luft stark rauchende Flüssigkeit *(Spiritus fumans Libavii)*, vom specif. Gewicht 2,27, welche bei 114° siedet; die Dampfdichte beträgt 129 ($H = 1$) entsprechend der Molecularformel $SnCl_4 = 258{,}9$. An der Luft zieht das Zinnchlorid Wasser an und verwandelt sich in eine krystallinische Masse (Zinnbutter) $SnCl_4 + 3H_2O$, welche sich in Wasser leicht löst. Beim Kochen zersetzt sich die Lösung in Metazinnsäure (SnO_3H_2) und Chlorwasserstoff:

$$SnCl_4 + 3H_2O = SnO_3H_2 + 4HCl.$$

Das Zinnchlorid hat einen salzähnlichen Charakter und vereinigt

sich mit einigen Chlormetallen zu sogenannten Doppelsalzen, wie $SnCl_4.2KCl$ und $SnCl_4.2NH_4Cl$; letztere Verbindung wird unter dem Namen *Pinksalz* in der Kattundruckerei angewandt. Auch mit Chlormetalloiden giebt es krystallinische Doppelverbindungen, z. B. $SnCl_4.PCl_5$ und $SnCl_4.2SCl_4$.

Zinnbromid $SnBr_4$, bildet eine weisse krystallinische Masse, die bei 30° schmilzt und bei 200° siedet. Zinnjodid SnJ_4, durch Erhitzen von Zinn mit Jod auf 50° erhalten, bildet orangerothe Octaëder, schmilzt bei 146° und siedet bei 295°.

Zinnfluorid $SnFl_4$ ist nur in Verbindungen mit Fluormetallen bekannt (z. B. $SnFl_6K_2$), welche den Salzen der Kieselfluorwasserstoffsäure ($SiFl_6K_2$) sehr ähnlich und meistens mit ihnen isomorph sind.

Zinndioxyd SnO_2, oder Zinnoxyd, Zinnsäureanhydrid, kommt in der Natur als Zinnstein in quadratischen Krystallen oder in dichten braunen Massen vor, mit dem specif. Gewicht 6,8. Künstlich wird es durch Erhitzen von Zinn an der Luft dargestellt und bildet dann ein weisses amorphes Pulver; krystallisirt kann es erhalten werden, wenn man die Dämpfe von Zinntetrachlorid und Wasser durch eine glühende Röhre leitet. Das Zinndioxyd ist nicht schmelzbar und löst sich weder in Säuren noch Alkalien. Mit Natrium- und Kaliumhydroxyd geschmolzen, bildet es in Wasser lösliche zinnsaure Salze.

Fügt man zu der wässerigen Lösung von Zinntetrachlorid Ammoniak, oder zu der Lösung von zinnsaurem Kalium (SnO_3K_2) Salzsäure, so scheidet sich ein weisser Niederschlag von Zinnsäure aus, welcher sich in concentrirter Salpetersäure und Salzsäure und in den Alkalien leicht löst. Beim Aufbewahren unter Wasser oder im Vacuum wird der Niederschlag in Säuren und Natriumhydratlösung unlöslich. Beide Modificationen scheinen dieselbe Zusammensetzung SnO_3H_2 zu besitzen und ist die Ursache ihrer Isomerie noch nicht aufgeklärt. Die unlösliche Modification wird gewöhnlich Metazinnsäure genannt. Man erhält dieselbe auch beim Erwärmen von Zinn mit etwas verdünnter Salpetersäure, als ein weisses Pulver. Fügt man zu der unlöslichen Metazinnsäure Natronlauge, so wird sie in metazinnsaures Natrium verwandelt, welches in Natronlauge unlöslich ist, in reinem Wasser aber sich leicht löst.

Die Salze des Zinndioxyds mit Säuren, wie das Stannisulfat, sind wenig beständig und werden schon beim Waschen mit heissem Wasser zersetzt. Beständiger sind die Metallsalze der Zinnsäure. Das wichtigste unter ihnen ist das Natriumstannat $SnO_3Na_2 + 3H_2O$, welches unter dem Namen Präparir-

salz in der Kattundruckerei Anwendung findet. Man stellt es im Grossen durch Schmelzen von Zinnstein mit Natriumhydrat dar. Beim Verdampfen der Lösung krystallisirt es in grossen, durchsichtigen, hexagonalen Prismen, welche 3 Molecüle Wasser enthalten.

Zinnsulfid SnS_2, Zweifach-Schwefelzinn, wird aus sauren Lösungen der Zinnoxydsalze ($SnCl_4$) durch Schwefelwasserstoff als ein amorphes gelbes Pulver gefällt. Erhitzt man ein Gemenge von Zinnfeile, Schwefel und Salmiak, so erhält man es in Gestalt einer glänzenden krystallinischen Masse, welche aus goldgelben Schuppen besteht; es heisst dann Musivgold und wird zum Bronziren angewandt. Das gefällte Zinnsulfid wird durch concentrirte Salzsäure zu Zinnchlorid gelöst; Salpetersäure verwandelt es in Metazinnsäure. In den Sulfiden und Hydrosulfiden der Alkalien löst sich das Zinnsulfid zu Sulfostannaten (vgl. S. 241). Das Natriumsulfostannat $SnS_3Na_2 + 2H_2O$ krystallisirt in farblosen Octaëdern. Durch Säuren werden die Sulfostannate unter Ausscheidung von Zinnsulfid zersetzt.

2. Blei.

$$Pb = 206{,}4.$$

Das Blei (*Plumbum*) findet sich in der Natur hauptsächlich als Bleiglanz PbS. Unter den anderen, mehr verbreiteten Bleierzen erwähnen wir das Weissbleierz (CO_3Pb), das Rothbleierz (CrO_4Pb) und das Gelbbleierz (MoO_4Pb).

Zur Gewinnung des Bleis dient fast ausschliesslich der Bleiglanz; der Abscheidungsprozess ist sehr einfach. Der Bleiglanz wird zuerst an der Luft geröstet und dann bei Luftabschluss stark geglüht. Beim Rösten oxydirt sich ein Theil des Schwefelbleis zu Bleioxyd und Bleisulfat:

$$PbS + 3O = PbO + SO_2 \text{ und } PbS + 4O = SO_4Pb.$$

Beim Glühen reagiren diese beiden Körper mit unverändertem Schwefelblei nach folgenden Gleichungen:

$$2PbO + PbS = 3Pb + SO_2 \quad \text{und}$$
$$SO_4Pb + PbS = 2Pb + 2SO_2.$$

Das metallische Blei zeigt eine bläulich-weisse Farbe, ist sehr weich und ziemlich dehnbar. Auf frischer Schnittfläche besitzt es hellen Glanz, beim Liegen an der Luft aber wird es durch

Oxydation matt. Sein specif. Gewicht beträgt 11,37. Es schmilzt bei 325° und destillirt in der Weissgluth (gegen 1700°). An der Luft erhitzt, verbrennt es zu Bleioxyd.

In Berührung mit reinem Wasser und Luft oxydirt sich das Blei zu Bleihydroxyd $Pb(OH)_2$, das in Wasser etwas löslich ist. Wenn aber das Wasser Kohlensäure und Mineralsalze enthält — wenn auch nur in geringer Menge, wie die natürlichen Wässer, — so löst sich das Blei nicht auf, sondern bedeckt sich mit einer unlöslichen Schicht von Bleicarbonat und Bleisulfat; bei viel Kohlensäure ist das Carbonat in Wasser etwas löslich. Es ist dies Verhalten für die Praxis sehr wichtig, da zu Wasserleitungen häufig Bleiröhren angewandt werden.

Schwefelsäure und Salzsäure wirken, wegen der Unlöslichkeit des Sulfates und Chlorides, nur wenig auf compactes Blei ein; dagegen wird pulverförmiges Blei von Salzsäure wie auch von verdünnter Schwefelsäure in Bleichlorid resp. Bleisulfat verwandelt (v. S. 293). Durch verdünnte Salpetersäure wird Blei leicht zu Bleinitrat gelöst. Zink und Eisen fällen aus den Lösungen der Salze metallisches Blei; taucht man in eine verdünnte Lösung von essigsaurem Blei ein Zinkblech, so hängt sich das ausgeschiedene Blei an dasselbe als verästelte Masse an, die aus glänzenden Krystallblättchen besteht (Bleibaum).

Legirungen. Die Legirung gleicher Theile Blei und Zinn schmilzt bei 186° und wird zum Löthen angewandt (Schnellloth). Die Legirung von 4—5 Theilen und 1 Theil Antimon ist sehr hart und dient zur Verfertigung typographischer Lettern (Hartblei oder Letternmetall).

Die gewöhnlichen Verbindungen des Bleis sind nach der Form PbX_2 zusammengesetzt und werden Oxydverbindungen genannt (vergl. S. 407). Sie zeigen eine entfernte Aehnlichkeit mit den Oxydulverbindungen des Zinns. Viele Salze des Bleis sind mit Baryumsalzen isomorph; die Sulfate beider Metalle sind unlöslich.

Die Bildungswärme einiger Bleiverbindungen beträgt:

$(Pb,Cl_2) = 82,7$ $(Pb,Br_2) = 64,4$ $(Pb,J_2) = 39,6$

$(Pb,O) = 50,3$ $(PbO,O) = 12,1$ $(Pb,S) = 20,4$

$(Pb,S,O_4) = 216,2$ $(Pb,N_2,O_6) = 105,5$.

Es erklärt sich aus diesen Zahlen, mit Hinzurechnung der Lösungswärmen, das Verhalten des Bleis gegen Säuren, wie auch verschiedene andere Umsetzungen seiner Verbindungen (vergl. Seite 293).

Bleioxyd PbO entsteht beim Erhitzen von Blei an der Luft. Nach dem Schmelzen erstarrt es zu einer röthlichgelben Masse, die in rhombische Schuppen zerfällt (Bleiglätte, Lithargyrum). Durch vorsichtiges Rösten des Bleis oder durch Erhitzen des Hydroxydes oder des Nitrates erhält man es als ein gelbes, amorphes Pulver, das Massicot genannt wird. Das Bleioxyd besitzt einen stark basischen Charakter; es absorbirt an der Luft Kohlendioxyd und ertheilt Wasser, indem es sich etwas zu Bleihydroxyd löst, eine alkalische Reaction. Aehnlich andern starken Basen, verseift es Fette. In heisser Kalilauge löst es sich auf und krystallisirt daraus beim Erkalten der Lösung in rhombischen Prismen.

Bleihydroxyd $Pb(OH)_2$ wird durch Alkalien aus den Lösungen der Bleisalze als weisser, voluminöser Niederschlag gefällt. Es ertheilt Wasser eine alkalische Reaction, indem es sich etwas auflöst, und absorbirt Kohlendioxyd unter Bildung von Bleicarbonat. Beim Erhitzen auf 130° zersetzt es sich in Bleioxyd und Wasser.

Erhitzt man Blei oder amorphes Bleioxyd längere Zeit an der Luft auf 300—400°, so absorbirt es Sauerstoff und verwandelt sich in ein lebhaft rothes Pulver, das Mennige genannt wird. Seine Zusammensetzung entspricht meist der Formel Pb_3O_4; man betrachtet es gewöhnlich als eine Verbindung von Bleioxyd mit Bleisuperoxyd ($Pb_3O_4 = 2PbO + PbO_2$) (s. unten). Behandelt man die Mennige mit etwas verdünnter Salpetersäure, so findet sich in der Lösung Bleinitrat $(NO_3)_2Pb$, während ein dunkelbraunes amorphes Pulver — **Bleihyperoxyd** PbO_2 hinterbleibt. Leichter, als aus den Mennigen, gewinnt man Bleihyperoxyd, indem man zu einer heissen conc. Lösung von Bleichlorid (in Chlorcalciumlösung) Chlorkalklösung (und Kalkmilch) zufügt:

$$2PbCl_2 + Ca(OCl)_2 + 2H_2O = 2PbO_2 + CaCl_2 + 4HCl;$$

oder man leitet in ein Gemenge von Bleichlorid (2 Mol.) und Kalkhydrat (3 Mol.) mit Wasser Chlor ein.

In kalter Salzsäure löst sich Bleihyperoxyd zu einer rothgelben Flüssigkeit auf, welche Bleitetrachlorid $PbCl_4$ enthält, das auch bei der Einwirkung von Chlorgas auf ein Gemenge von Bleichlorid mit Salzsäure entsteht. In freiem Zustande kann das Tetrachlorid nicht erhalten werden, da es leicht in $PbCl_2$ und Chlor zerfällt.

Beim Erwärmen mit Schwefelsäure wird Bleihyperoxyd, unter Abscheidung von Sauerstoff, in Bleisulfat $PbSO_4$ verwandelt.

Leitet man über PbO_2 trockenes Schwefeldioxyd, so bildet sich unter Erglühen Bleisulfat: $PbO_2 + SO_2 = SO_4Pb$. Beim Glühen zerfällt Bleihyperoxyd in PbO und Sauerstoff.

Wie schon S. 407 erwähnt worden ist, besitzt das Bleihyperoxyd, ähnlich dem Zinndioxyd, einen säureartigen Charakter. Erwärmt man es mit concentrirter Kalilauge, so wird es gelöst und beim Erkalten scheiden sich Krystalle von bleisaurem Kalium (Kaliumplumbat) $PbO_3K_2 + 3H_2O$ aus, das dem Kaliumstannat $SnO_3K_2 + 3H_2O$ ganz ähnlich ist. Fügt man zu der Lösung dieses Salzes eine Lösung von Bleioxyd in Kalilauge, so scheidet sich ein gelber Niederschlag ($Pb_3O_4 + H_2O$) aus, der bei schwachem Erwärmen Wasser verliert und sich in rothe Mennige verwandelt. Man muss daher die Mennige (Pb_3O_4) als Bleisalz einer normalen Bleisäure $Pb(OH)_4$ betrachten, welche der Zinnsäure $Sn(OH)_4$ und der Kieselsäure $Si(OH)_4$ entspricht: $Pb_3O_4 = PbO_4Pb_2$.

Eine andere Oxydverbindung Pb_2O_3, welche durch Versetzen der Lösung von Bleioxyd in Kalilauge mit unterchlorigsaurem Natrium als röthlichgelbes Pulver gefällt wird, ist wahrscheinlich als Bleisalz der Metableisäure PbO_3H_2 zu betrachten: $Pb_2O_3 = PbO_3Pb$. Salpetersäure zersetzt es zu Bleinitrat und Bleihyperoxyd. In Salzsäure löst es sich ohne Chlorentwickelung; beim Erwärmen der Lösung entweicht Chlor.

Bleichlorid $PbCl_2$ scheidet sich als weisser Niederschlag aus, wenn man zu der Lösung eines Bleisalzes Salzsäure hinzufügt. In kaltem Wasser ist es fast unlöslich; aus heissem Wasser, von dem es zur Lösung 30 Theile bedarf, krystallisirt es in weissen glänzenden Nadeln. Es schmilzt gegen 500^0 und erstarrt zu einer hornähnlichen Masse. In der Weissglühhitze ist es flüchtig; die Dampfdichte entspricht der Formel $PbCl_2$.

Bleijodid PbJ_2 wird durch Jodkalium aus den Lösungen der Bleisalze als gelber Niederschlag gefällt, der in Wasser sehr schwer löslich ist; aus der heissen Lösung krystallisirt es in glänzenden, goldgelben Blättchen, die bei 383^0 schmelzen.

Bleinitrat $(NO_3)_2Pb$, durch Auflösen von Blei in verdünnter Salpetersäure zu erhalten, krystallisirt in regulären Octaëdern (isomorph mit Baryumnitrat) und löst sich in 8 Th. Wasser. In der Rothglühhitze schmilzt es und zersetzt sich in PbO, NO_2 und Sauerstoff. Mit Bleioxyd und Wasser gekocht bildet es das basische Nitrat $Pb\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup NO_3}{\diagdown OH}$, das in weissen Nadeln sich abscheidet.

Bleisulfat SO_4Pb findet sich in der Natur als Bleivitriol in rhombischen Krystallen, die mit Baryumsulfat isomorph sind. Es wird durch Schwefelsäure aus den Lösungen der Bleisalze als weisser krystallinischer Niederschlag gefällt. In Wasser löst es sich nur schwierig, etwas leichter in concentrirter Schwefelsäure. Mit Kohle geglüht, zersetzt es sich nach der Gleichung:

$$SO_4Pb + 2C = PbS + 2CO_2.$$

Bleicarbonat CO_3Pb findet sich in der Natur als Weissbleierz. Es wird als weisser Niederschlag gefällt, wenn man zu Bleinitrat Ammoniumcarbonat hinzufügt. Kalium- und Natriumcarbonat fällen basische Carbonate, deren Zusammensetzung mit der Temperatur und der Concentration der Lösung wechselt. Ein ähnliches basisches Salz, dessen Zusammensetzung meistens der Formel $2CO_3Pb.Pb(OH)_2$ *) entspricht, wird im Grossen durch Einwirkung von Kohlendioxyd auf essigsaures Blei dargestellt; es führt in der Praxis den Namen Bleiweiss.

Die Darstellung von Bleiweiss wurde früher nach dem sogenannten holländischen Verfahren ausgeführt. Aufgerollte Bleiplatten wurden in thönernen Töpfen mit Essigsäure befeuchtet, und die Töpfe, mit Dünger bedeckt, längere Zeit stehen gelassen. Es bildet sich hierbei durch Einwirkung von Essigsäure und Luft auf Blei basisches essigsaures Blei, welches durch die aus dem faulenden Dünger entwickelte Kohlensäure in basisches Bleicarbonat übergeführt wird. Gegenwärtig gewinnt man das Bleiweiss rationeller, indem man durch Auflösen von Bleiglätte in Essigsäure zuerst basisches Bleiacetat darstellt, und in letzteres dann Kohlendioxyd leitet.

Das Bleiweiss dient zur Darstellung der weissen Oelfarbe. Da es aber giftig ist, ferner an der Luft durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff (unter Bildung von Schwefelblei) sich schwärzt, so wird es jetzt immer mehr durch das Zinkweiss und durch Permanentweiss (SO_4Ba) verdrängt.

Bleisulfid PbS, Schwefelblei, kommt als Bleiglanz in metallglänzenden Würfeln oder Octaëdern krystallisirt vor. Als amorphes schwarzes Pulver wird es aus Bleisalzen durch Schwefelwasserstoff gefällt. In verdünnten Säuren ist es unlöslich.

Die Verbindungen des Bleies sind sehr giftig. Die löslichen Salze haben einen süsslichen adstringirenden Geschmack. Sie werden durch folgende Reactionen leicht erkannt: Schwefelsäure fällt aus den Lösungen weisses Bleisulfat, das durch Schwefelwasserstoff schwarz wird; Jodkalium fällt gelbes Jodblei.

*) Seine Constitution wird durch folgende Formel ausgedrückt:

$$\begin{array}{l} CO_3 \begin{array}{l} \diagup Pb.OH \\ \diagdown \end{array} \\ \qquad\quad Pb \\ CO_3 \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown Pb.OH. \end{array} \end{array}$$

Wismuth.

Bi = 207.

Das Wismuth bildet mit Antimon, Arsen, Phosphor und Stickstoff eine natürliche Gruppe und giebt, wie jene, Verbindungen der Formen BiX_3 und BiX_5. Wir sahen, dass mit Erhöhung des Atomgewichts der metalloide Charakter der niederen Glieder in einen mehr metallischen übergeht (vgl. S. 156); die säureartige Natur der Oxyde geht in eine basische über. Das Antimonoxyd Sb_2O_3 ist eine Basis, während die höhere Oxydationsstufe Sb_2O_5 ein Säureanhydrid darstellt (S. 242). Im Wismuth kommt der metallische Charakter vollends zur Geltung. Es äussert sich dies wesentlich in seiner Unfähigkeit, sich mit Wasserstoff zu verbinden. Das Wismuthtrioxyd Bi_2O_3 ist eine Basis und auch das Wismuthpentoxyd Bi_2O_5 besitzt nur einen sehr schwach sauren Charakter, und bildet mit den Alkalien nur unbestimmte Verbindungen; es verhält sich vielmehr wie ein Metallhyperoxyd und zeigt in seinen Eigenschaften grosse Aehnlichkeit mit dem Bleihyperoxyd.

Das Wismuth (Bismuthum) findet sich in der Natur hauptsächlich im gediegenen Zustande, ferner in Verbindung mit Schwefel als Wismuthglanz. Zu seiner Abscheidung wird das Schwefelwismuth an der Luft geröstet und das gebildete Wismuthoxyd mittelst Kohle reducirt.

Das Wismuth ist ein röthlich weisses Metall, vom specif. Gewicht 9,9. Es ist sehr brüchig und lässt sich leicht pulvern. Krystallisirt in der Würfelform nahe stehenden Rhomboëdern. Es schmilzt bei 267° und destillirt in der Weissgluth (gegen 1300°). Bei mittlerer Temperatur verändert es sich nicht an der Luft; erhitzt, verbrennt es zu Wismuthoxyd Bi_2O_3. In Salzsäure ist das Wismuth nicht löslich; durch kochende Schwefelsäure wird es, unter Entwickelung von Schwefeldioxyd, zu Wismuthsulfat gelöst. Salpetersäure löst es leicht in der Kälte.

Die Lösungen der Wismuthsalze werden, ähnlich denen der Antimonsalze, durch viel Wasser zersetzt; es werden unlösliche basische Salze gefällt, welche in Weinsäure nicht löslich sind.

Wismuthchlorür $BiCl_3$ entsteht bei der Einwirkung von Chlor auf erwärmtes Wismuth und beim Auflösen von Wismuth in Königswasser. Es bildet eine weisse krystallinische Masse, welche

bei 230° schmilzt und gegen 435° siedet. An der Luft zerfliesst es. Seine Lösung in Salzsäure wird durch Wasser getrübt, wobei sich ein weisser krystallinischer Niederschlag von **Wismuthoxychlorid** BiOCl ausscheidet:

$$BiCl_3 + H_2O = BiClO + 2HCl.$$

In der leichten Zersetzbarkeit des Wismuthchlorürs durch Wasser äussert sich noch die metalloide Natur des Wismuths.

Die Verbindungen $BiBr_3$ und BiJ_3 sind dem Chlorwismuth sehr ähnlich. Alle drei vereinigen sich mit vielen Metallchloriden zu Doppelchloriden.

Halogenverbindungen des fünfwerthigen Wismuths BiX_5 sind nicht bekannt.

Wismuthoxyd Bi_2O_3, durch Verbrennen von Wismuth oder durch Erhitzen des Nitrates erhalten, bildet ein gelbes Pulver, das in Wasser und in den Alkalien unlöslich ist.

Das normale **Wismuthhydroxyd** $Bi(OH)_3$ ist im freien Zustande nicht bekannt. Fügt man zu der Lösung eines Wismuthsalzes Kalilauge, so scheidet sich das Metahydrat BiO.OH als weisser, amorpher Niederschlag aus.

Leitet man durch concentrirte Kalilauge, in welcher Wismuthoxyd suspendirt ist, Chlor, so wird ein rother Niederschlag von sog. **Wismuthsäure** (BiO_3H oder $Bi_2O_7H_4$) gefällt, welcher bei schwachem Erwärmen in Wismuthpentoxyd Bi_2O_5 übergeht. Beim Glühen zersetzt sich das Anhydrid in Bi_2O_3 und O_2; durch Salzsäure wird es, ähnlich den Hyperoxyden, unter Entwickelung von Chlor zu Wismuthchlorür $BiCl_3$ gelöst.

Wismuthnitrat $(NO_3)_3Bi$ wird durch Auflösen von Wismuth in Salpetersäure erhalten und krystallisirt mit $5H_2O$ in grossen durchsichtigen Tafeln. In wenig Wasser löst es sich unverändert; durch viel Wasser trübt sich die Lösung, indem ein weisser, käsiger Niederschlag gefällt wird, der aus den basischen Salzen $Bi\begin{cases}NO_3\\NO_3\\OH\end{cases}$ und $Bi\begin{cases}NO_3\\OH\\OH\end{cases}$ besteht. Der Niederschlag findet in der Medicin als *Magisterium bismuthi* Anwendung.

Wismuthsulfat $(SO_4)_3Bi_2$, durch Auflösen von Wismuth in Schwefelsäure erhalten, krystallisirt in feinen Nadeln. **Schwefelwismuth** Bi_2S_3, natürlich als Wismuthglanz vorkommend, wird aus den Lösungen der Wismuthsalze durch Schwefelwasserstoff als schwarzer Niederschlag gefällt. Abweichend von dem Schwefelantimon und Schwefelarsen vermag es keine Sulfosalze zu bilden.

Die Legirungen des Wismuths sind meistens leicht schmelzbar. Eine Legirung von 4 Theilen Wismuth, 1 Theil Cadmium, 1 Theil Zinn und 2 Theilen Blei (Wood'sches Metall) schmilzt schon bei 65°. Die Legirung von 2 Th. Bi, 1 Th. Pb und 1 Th. Sn (Rose's Metall) schmilzt bei 94°.

Gruppe des Chroms.

Wir sahen, dass an die metalloiden Elemente Kohlenstoff, Silicium und Zinn eine Gruppe mehr metallischer, analoger Elemente: Titan, Zirconium und Thorium sich anschliesst (S. 260); ferner dass der metalloiden Gruppe des Phosphors eine analoge Gruppe mehr metallischer Elemente, das Vanadin, Niob und Tantal, entspricht (S. 245). In einer ganz ähnlichen Beziehung stehen zu den Elementen der Schwefelgruppe die metallischen Elemente Chrom, Molybdän, Wolfram und etwas entfernter das Uran (vgl. das periodische System der Elemente, S. 269). Die Aehnlichkeit dieser Elemente mit dem Schwefel und seinen Analogen äussert sich deutlich in ihren höchsten Sauerstoffverbindungen (vgl. auch Mangan). Wie die Elemente der Schwefelgruppe in ihren höchsten Sauerstoffverbindungen sechswerthig sind (SO_3, SeO_3), ebenso bilden Chrom, Molybdän, Wolfram und Uran Säureanhydride: CrO_3, MoO_3, WO_3 und UrO_3. Viele diesen Anhydriden entsprechende Salze sind den Salzen der Schwefelsäure sehr ähnlich und mit ihnen isomorph. So krystallisirt das Natriumsalz der Chromsäure, ähnlich dem Glaubersalz ($SO_4Na_2 + 10H_2O$), mit 10 Mol. Wasser; die Kaliumsalze beider Säuren bilden isomorphe Gemenge; ihre Magnesiumsalze, wie auch das der Wolframsäure, haben dieselbe Zusammensetzung: $SO_4Mg + 7H_2O$ und $CrO_4Mg + 7H_2O$. Den Säureanhydriden entsprechen die Chlorverbindungen SO_2Cl_2, CrO_2Cl_2, MoO_2Cl_2, $MoOCl_4$, $WOCl_4$ und WCl_6, die ihrem chemischen Verhalten nach ganz ähnlich sind.

Ausser diesen höchsten Oxyden bilden die Elemente der Schwefelgruppe noch die weniger sauren Oxyde SO_2, SeO_2 und TeO_2, von denen TeO_2 sich schon den Basen nähert. Die ihnen entsprechenden Verbindungen der Chromgruppe: CrO_2, MoO_2, WO_2, in welchen diese Elemente vierwerthig erscheinen, besitzen einen unbestimmten, weder sauren noch basischen Charakter. Das wichtigste basische Oxyd des Chroms ist das Sesquioxyd

Cr_2O_3, welches mit Säuren leicht Salze bildet, die den Salzen der Sesquioxyde des Eisens (Fe_2O_3), Mangans (Mn_2O_3) und Aluminiums (Al_2O_3) sehr ähnlich sind (v. S. 369).

Da die Formel des Eisenchlorides aus der Dampfdichte gleich Fe_2Cl_6 gefunden worden ist, so nimmt man gewöhnlich an, dass in den Sesquioxydverbindungen Chrom, Mangan und Eisen vierwerthig sind und dass in ihnen eine, durch Vereinigung von 2 Metallatomen gebildete, sechswerthige Gruppe enthalten ist:

$$\equiv \overset{IV}{Cr} - \overset{IV}{Cr} \equiv \qquad Cl_3\overset{IV}{Cr} - \overset{IV}{Cr}Cl_3 \text{ etc.}$$

Indessen können diese Verbindungen, ebenso wie die des Aluminiums, aus einer Dreiwerthigkeit der Metallatome abgeleitet und an Stelle der verdoppelten Formeln die einfachen Formeln (CrX_3, FeX_3) angenommen werden (vgl. S. 389 u. 380).

Schliesslich existiren vom Chrom noch Verbindungen der Form CrX_2, in denen es zweiwerthig auftritt. Diese sog. Oxydulverbindungen des Chroms sind den Verbindungen der Metalle der Magnesiumgruppe, namentlich den Eisenoxydulsalzen (FeX_2) sehr ähnlich (s. S. 368). Sie sind sehr unbeständig und gehen leicht durch Oxydation an der Luft in Chromoxydverbindungen über.

Beim Molybdän und Wolfram sind die den niedrigeren Oxydationsstufen entsprechenden Sauerstoffsalze nicht bekannt, indem dieselben in ihren meisten Verbindungen sechswerthig auftreten. Das Uran, welches unter den Elementen der Chromgruppe das höchste Atomgewicht besitzt, zeigt einige Abweichungen von seinen Analogen, was, wie in ähnlichen Fällen, in dem hohen Atomgewichte Erklärung findet.

1. Chrom.

$$Cr = 52{,}4.$$

Das Chrom findet sich in der Natur vorzüglich als Chromeisenstein, eine Verbindung von Chromoxyd mit Eisenoxydul $Cr_2O_3.FeO$, welche in Nordamerika, Schweden, Ungarn und besonders am Ural in grösseren Massen vorkommt. Seltener ist das sog. Rothbleierz, welches aus chromsaurem Blei CrO_4Pb besteht. Der Chromeisenstein dient als ausschliessliches Material zur Darstellung aller anderen Chromverbindungen, indem er zuerst durch Schmelzen mit kohlensaurem und salpetersaurem Kalium in chromsaures Kalium übergeführt wird (siehe dieses).

Das metallische Chrom kann aus Chromoxyd durch sehr starkes Glühen mit Kohle abgeschieden werden. Leichter erhält man es, wenn man ein Gemenge von Chromchlorid und Chlorkalium oder Chlornatrium mit Zink in einem geschlossenen Tiegel glüht. Das ausgeschiedene Chrom löst sich im geschmolzenen Zink auf und hinterbleibt beim Auflösen des letzteren in Salpetersäure, als ein graues, metallglänzendes, krystallinisches Pulver, vom specif. Gewicht 6,8. Es ist sehr hart (schneidet Glas) und äusserst schwer schmelzbar. An der Luft erhitzt, oxydirt es sich langsam zu Chromoxyd; in Sauerstoff geglüht, verbrennt es mit hellem Licht. In Salzsäure und warmer verdünnter Schwefelsäure löst es sich leicht auf, unter Ausscheidung von Wasserstoff; durch Salpetersäure wird es nicht verändert.

Das Chrom bildet drei Reihen von Verbindungen: die Oxydul-(Chromo-)Verbindungen CrX_2, die Oxyd-(Chromi-) Verbindungen Cr_2X_6 und die Verbindungen der Chromsäure, welche Chromate genannt werden (s. oben). Alle Chromverbindungen sind lebhaft gefärbt, daher auch der Name Chrom (von χρῶμα, Farbe).

Oxydulverbindungen des Chroms.

Die Oxydulverbindungen sind sehr unbeständig und gehen durch Oxydation leicht in Oxydverbindungen über. Sie entstehen, ähnlich den Eisenoxydulverbindungen, durch Reduction der Oxydverbindungen. Wir erwähnen folgende:

Chromchlorür $CrCl_2$, durch Erhitzen von Chromchlorid Cr_2Cl_6 im Wasserstoffstrom erhalten, bildet ein weisses, krystallinisches Pulver, das sich in Wasser mit blauer Farbe löst; die Lösung absorbirt begierig Sauerstoff der Luft und färbt sich grün. Die Alkalien fällen aus der Lösung gelbes **Chromohydroxyd** $Cr(OH)_2$ (Chromoxydulhydrat), das sich leicht oxydirt; beim Erhitzen geht es unter Entwickelung von Wasserstoff und Wasser in Chromoxyd über: $2Cr(OH)_2 = Cr_2O_3 + H_2 + H_2O$.

Oxydverbindungen des Chroms.

Chromchlorid Cr_2Cl_6 oder $CrCl_3$ wird, ähnlich wie Al_2Cl_6, durch Glühen eines Gemenges von Chromoxyd und Kohle im Chlorstrome erhalten. Es sublimirt bei der Rothgluth im Chlorstrom in glänzenden, violetten Krystallblättchen, welche, an der Luft erhitzt, sich in Chromoxyd verwandeln. Das reine Chrom-

chlorid löst sich in Wasser nur nach sehr andauerndem Kochen auf; enthält es aber Spuren von $CrCl_2$ beigemengt, so löst es sich leicht schon bei gewöhnlicher Temperatur. Aus der grünen Lösung scheiden sich beim Verdunsten grüne Krystalle von $Cr_2Cl_6 + 12H_2O$ aus, welche an der Luft zerfliessen. Die nämlichen Krystalle erhält man aus der Lösung von Chromihydroxyd $Cr_2(OH)_6$ in Salzsäure. Beim Austrocknen der Krystalle bilden sich Oxychloride $Cr_2Cl_4(OH)_2$ und $Cr_2Cl_2(OH)_4$, und zuletzt $Cr_2(OH)_6$.

Chromihydroxyd $Cr_2(OH)_6$ oder $Cr(OH)_3$, Chromoxydhydrat, wird aus den Lösungen der Chromoxydsalze durch Ammoniak als voluminöser, hellbrauner Niederschlag gefällt. Die durch Zusatz von Kali- oder Natronlauge entstehenden grünlichen Niederschläge enthalten Alkali, das auch durch kochendes Wasser nicht ausgezogen werden kann. Sie lösen sich leicht in überschüssiger Kali- oder Natronlauge (sehr wenig nur in Ammoniak) zu einer smaragdgrünen Flüssigkeit, aus welcher sie durch Kochen gefällt werden. Beim Glühen geht das Chromhydroxyd in Chromoxyd über; beim Erhitzen im Wasserstoffstrom auf 200^0 entsteht zuerst das Hydroxyd $CrO.OH$, als ein graublaues, in verdünnter Salzsäure unlösliches Pulver.

Chromoxyd Cr_2O_3 bildet ein grünes amorphes Pulver und entsteht auch beim Glühen von Chromtrioxyd:

$$2CrO_3 = Cr_2O_3 + 3O$$

oder von Ammoniumdichromat (s. Seite 424):

$$Cr_2O_7(NH_4)_2 = Cr_2O_3 + 4H_2O + N_2.$$

In schwarzen hexagonalen Krystallen wird es erhalten, wenn man die Dämpfe von Chromylchlorid (S. 427) durch eine glühende Röhre leitet:

$$2CrO_2Cl_2 = Cr_2O_3 + 2Cl_2 + O.$$

Das geglühte Chromoxyd ist in Säuren unlöslich. Mit Silicaten geschmolzen, färbt es dieselben smaragdgrün und dient daher zum Färben von Glas und Porzellan.

Ein besonders schön grün gefärbtes Chromhydroxyd, welches unter dem Namen Guignet's Grün als Farbe Anwendung findet, erhält man durch Glühen eines Gemenges von Kaliumdichromat (1 Theil) mit Borsäure (3 Theile); beim Ausziehen der Masse mit Wasser, wobei borsaures Kalium gelöst wird, hinterbleibt es als grünes Pulver, dessen Zusammensetzung der Formel $Cr_2O(OH)_4 = Cr_2O_3.2H_2O$ entspricht.

Das Chromoxyd ist vorherrschend ein basisches Oxyd, das mit Säuren leicht Salze bildet; indessen ist seine basische Natur, gleich der aller Sesquioxyde (v. S. 369) nur eine schwache, so dass es mit schwachen Säuren keine Salze giebt (s. S. 424). Dementsprechend besitzt es zugleich einen schwach säureartigen Charakter und vermag mit Metallen Salze zu bilden, die sich meist von dem Hydroxyde CrO.OH ableiten und den Aluminaten (s. S. 394) analog sind. Solche Salze, wie $(CrO.O)_2Mg$ und $(CrO.O)_2Zn$ können durch Schmelzen von Chromoxyd mit Metalloxyden und Bortrioxyd (als Flussmittel) in regulären Octaëdern krystallisirt erhalten werden. Ein solches Salz ist auch der Chromeisenstein $Cr_2O_3.FeO = (CrO.O)_2Fe$.

Chromisulfat $(SO_4)_3Cr_2$, schwefelsaures Chromoxyd, wird durch Auflösen von Chromhydroxyd in conc. Schwefelsäure erhalten. Die anfangs grüne Lösung wird bei längerem Stehen violett und scheidet eine violette Krystallmasse ab, die durch Lösen in Wasser und Fällen mit Alkohol gereinigt werden kann; aus sehr verdünntem Alkohol krystallisirt dieses Salz in blauvioletten kleinen Octaëdern, die 15 Mol. Wasser enthalten. Erhitzt man die wässerige Lösung des violetten Salzes, so wird sie grün, indem letzteres in freie Säure und ein basisches Salz zerfällt, das beim Eindampfen der Lösung als eine grüne amorphe, in Alkohol lösliche Masse sich abscheidet. Bei längerem Stehen geht die grüne Lösung wieder in die violette des neutralen Salzes über. Ganz ähnlich verhalten sich auch andere Chromoxydsalze, wie Chromnitrat und Chromalaun.

Mit den Sulfaten der Alkalimetalle bildet das Chromisulfat Doppelsalze — die Chromalaune (vgl. S. 396).

Kaliumchromalaun $(SO_4)_3Cr_2.SO_4K_2 + 24H_2O$ krystallisirt in grossen, dunkelvioletten Octaëdern. Man erhält ihn am bequemsten durch Einwirkung von Schwefeldioxyd auf eine mit Schwefelsäure versetzte Lösung von Kaliumdichromat:

$$Cr_2O_7K_2 + SO_4H_2 + 3SO_2 = (SO_4)_3Cr_2.SO_4K_2 + H_2O.$$

Die violette Lösung des Salzes wird bei 80^0 grün und giebt dann beim Verdampfen eine amorphe grüne Masse.

Da das Chromihydroxyd nur einen schwach basischen Charakter besitzt, so existiren keine Salze mit schwachen Säuren, wie Kohlensäure, schweflige Säure, Schwefelwasserstoff (vgl. Aluminium, S. 395). Die kohlensauren Salze und Sulfide der

Alkalien fällen daher aus den Lösungen der Chromoxydsalze Chromihydroxyd:

$$(SO_4)_3Cr_2 + 3CO_3Na_2 + 3H_2O = Cr_2(OH)_6 + 3SO_4Na_2 + 3CO_2$$

und:

$$(SO_4)_3Cr_2 + 3(NH_4)_2S + 6H_2O = Cr_2(OH)_6 + 3SO_4(NH_4)_2 + 3H_2S.$$

In den Oxydulsalzen des Chroms giebt Schwefelammonium einen schwarzen Niederschlag von CrS.

Chromsäureverbindungen.

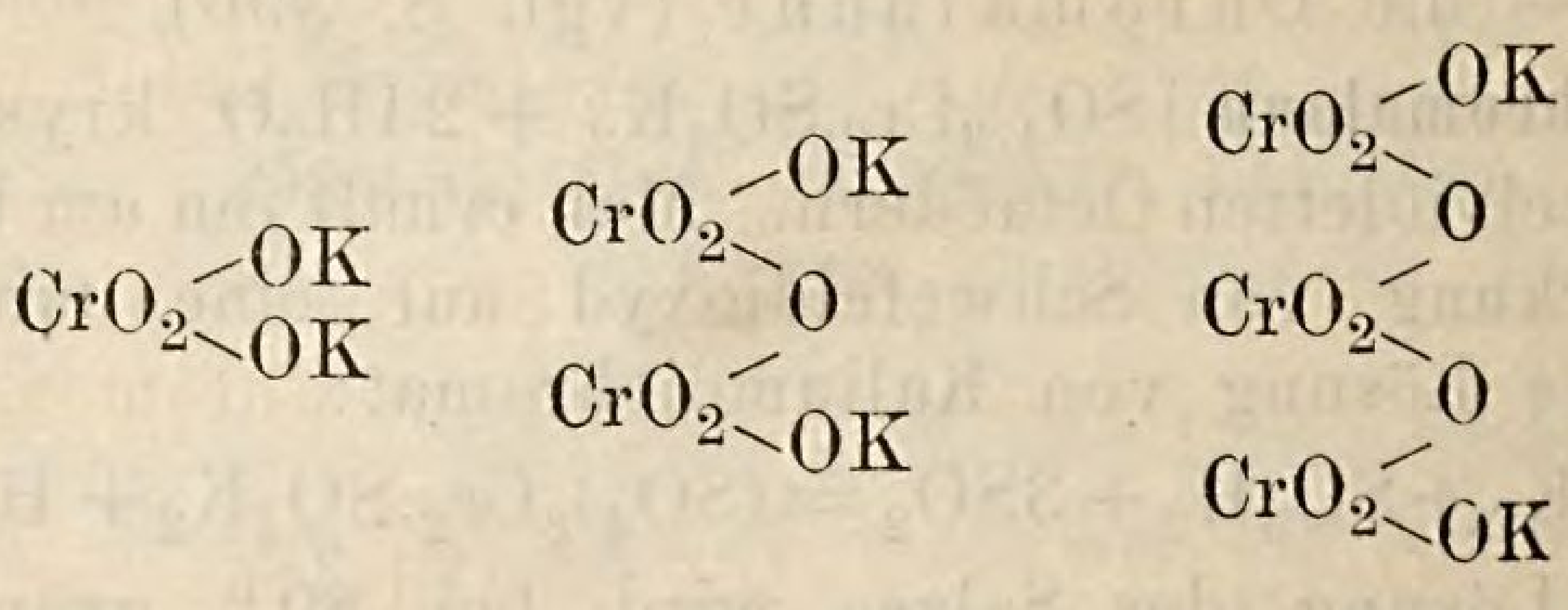
In der höchsten Oxydationsstufe CrO_3 besitzt das Chrom einen durchaus metalloid-ähnlichen, säurebildenden Charakter. Die Chromsäure CrO_4H_2 ist der Schwefelsäure SO_4H_2 ganz analog, kann aber nicht im freien Zustande erhalten werden, da sie (ähnlich der Kohlensäure) beim Ausscheiden aus ihren Salzen sogleich in ihr Anhydrid und Wasser zerfällt:

$$CrO_4H_2 = CrO_3 + H_2O.$$

Die Salze der Chromsäure sind häufig mit den Sulfaten isomorph (S. 419). Ausser den normalen Salzen existiren noch **Polychromate**, welche sich von den Polychromsäuren ableiten, die durch Condensation mehrerer Molecüle der normalen Chromsäure gebildet werden (vgl. Dischwefelsäure S. 209):

CrO_4K_2	$Cr_2O_7K_2$	$Cr_3O_{10}K_2$ etc.
Kaliumchromat	Kaliumdichromat	Kaliumtrichromat.

Die Constitution dieser Salze wird durch folgende Formeln ausgedrückt:



Die freien Polychromsäuren sind nicht bekannt, da sie aus ihren Salzen ausgeschieden, sogleich in Anhydrid und Wasser zerfallen: $Cr_3O_{10}H_2 = 3CrO_3 + H_2O$.

Die Polychromate werden auch häufig, obgleich unrichtig **saure Salze** genannt; wahre saure oder primäre Salze, in denen

nur ein Atom H durch Metalle ersetzt ist (wie CrO_4KH), sind von der Chromsäure nicht bekannt.

Die Salze der normalen Chromsäure sind meistens gelb gefärbt, während die Polychromate roth sind. Letztere entstehen aus den erstern durch Einwirkung von Säuren:

$$2CrO_4K_2 + 2NO_3H = Cr_2O_7K_2 + 2NO_3K + H_2O.$$

Umgekehrt gehen die Polychromate durch Einwirkung der Alkalien in normale Chromate über:

$$Cr_2O_7K_2 + 2KOH = 2CrO_4K_2 + H_2O.$$

Man kann auch die Bildung der Polychromate in folgender Weise auffassen. Die aus den Chromaten durch stärkere Säuren ausgeschiedene Chromsäure zerfällt in Wasser und Anhydrid, welches sich mit überschüssigem normalen Chromat vereinigt: $CrO_4K_2 + CrO_3 = Cr_2O_7K_2$. Bei überschüssiger Säure wird freies Anhydrid ausgeschieden.

Chromtrioxyd CrO_3, Chromsäureanhydrid, scheidet sich in langen, rothen, rhombischen Nadeln oder Prismen aus, wenn man zu der concentrirten Lösung von Kaliumdichromat Schwefelsäure zufügt. Die Krystalle zerfliessen an der Luft und sind in Wasser leicht löslich. Beim Erhitzen werden sie schwarz, schmelzen und zersetzen sich gegen 250° in Chromoxyd und Sauerstoff:

$$2CrO_3 = Cr_2O_3 + 3O.$$

Das Chromtrioxyd wirkt stark oxydirend und zerstört organische Stoffe; seine Lösung kann daher nicht durch Papier filtrirt werden. Uebergiesst man die Krystalle mit starkem Alkohol, so findet eine Verpuffung statt; der Alkohol verbrennt und es hinterbleibt grünes Chromoxyd. Bei der Einwirkung von Säuren, z. B. Schwefelsäure, verhält sich das Trioxyd wie ein Hyperoxyd; es entweicht Sauerstoff und bildet sich ein Chromoxydsalz. Beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure wird Chlor frei:

$$2CrO_3 + 12HCl = Cr_2Cl_6 + 6H_2O + 3Cl_2.$$

Reducirende Substanzen, wie schweflige Säure, Schwefelwasserstoff, führen die Chromsäureverbindungen in Chromoxydverbindungen über:

$$2CrO_3 + 3H_2S = Cr_2O_3 + 3H_2O + 3S.$$
$$2CrO_3 + 3SO_2 + 3H_2O = Cr_2O_3 + 3SO_4H_2.$$

Kaliumchromat CrO_4K_2 wird aus dem Kaliumdichromat durch Zufügung von Kalilauge erhalten. Es bildet gelbe, rhombische Krystalle, die mit Kaliumsulfat (SO_4K_2) isomorph sind; aus der Lösung beider Salze krystallisiren isomorphe Gemenge.

Kaliumdichromat $Cr_2O_7K_2$, gewöhnlich saures chromsaures Kali genannt, wird in grosser Menge fabrikmässig dargestellt und führt im Handel den Namen rothes chromsaures Kali. Man gewinnt es, indem man gepulverten Chromeisenstein $Cr_2O_3.FeO$ mit Pottasche und Salpeter glüht, wobei Kaliumchromat und Eisenoxyd gebildet werden. Die Schmelze wird mit Wasser ausgezogen und die erhaltene Lösung von Kaliumchromat (CrO_4K_2) mit Essigsäure oder Salpetersäure versetzt (s. S. 425); aus der concentrirten Lösung krystallisirt Kaliumdichromat.

Dieses Verfahren wird in der Technik vortheilhafter durch folgendes ersetzt. Der gepulverte Chromeisenstein wird mit gebranntem Kalk gemengt und in Flammenöfen bei Luftzutritt geglüht. Es bildet sich dann Calciumchromat CrO_4Ca (neben Eisenoxyd), welches sich in verdünnter Schwefelsäure zu Calciumdichromat Cr_2O_7Ca löst; letzteres wird dann mittelst Kaliumcarbonat in Kaliumdichromat umgesetzt.

Das Kaliumdichromat krystallisirt in grossen, rothen, triklinischen Prismen, die in 10 Theilen Wasser mittlerer Temperatur löslich sind. Beim Erhitzen schmilzt das Salz unverändert; bei sehr hoher Temperatur zersetzt es sich in Kaliumchromat, Chromoxyd und Sauerstoff:

$$2Cr_2O_7K_2 = 2CrO_4K_2 + Cr_2O_3 + 3O.$$

Erwärmt man das Salz mit Schwefelsäure, so entweicht Sauerstoff und entsteht Chromkaliumalaun:

$$Cr_2O_7K_2 + 4SO_4H_2 = (SO_4)_3Cr_2.SO_4K_2 + 4H_2O + 3O.$$

Es dient diese Reaction zur Darstellung ganz reinen Sauerstoffs. Ferner wird das Gemenge häufig im Laboratorium als Oxydationsmittel angewandt.

Natriumchromat $CrO_4Na_2 + 10H_2O$ bildet an der Luft zerfliessliche Krystalle und ist dem Glaubersalz $SO_4Na_2 + 10H_2O$ ganz analog. **Baryum-** und **Strontiumchromat** CrO_4Ba und CrO_4Sr sind in Wasser fast unlöslich. Das **Calciumchromat** Cr_4OCa ist in Wasser schwerlöslich und krystallisirt ähnlich dem Gyps mit 2 Molecülen H_2O. Das Magnesiumsalz $CrO_4Mg + 7H_2O$ ist leicht löslich und entspricht dem Bittersalz.

Die chromsauren Salze der Schwermetalle sind in Wasser unlöslich und werden durch doppelte Umsetzung erhalten.

Bleichromat CrO_4Pb wird durch Fällung löslicher Bleisalze mit Kaliumchromat als ein gelbes, amorphes Pulver erhalten und dient als gelbe Farbe — Chromgelb. Beim Erhitzen schmilzt es unzersetzt und erstarrt zu einer braunen, strahlig krystallinischen Masse. Es oxydirt und verbrennt leicht alle Kohlen-

stoffverbindungen und wird daher zur organischen Elementaranalyse angewandt. In der Natur kommt das Bleichromat als Rothbleierz vor.

Das Chromhyperoxyd genannte Oxyd CrO_2, welches unter anderem durch vorsichtiges Erhitzen von Chromtrioxyd erhalten wird, ist wahrscheinlich eine salzartige Verbindung: $Cr_2O_3.CrO_3$ oder $CrO.CrO_3$. Das Hydrat des Chromhyperoxyds wird durch Fällen der Lösung eines Chromoxydsalzes mit Kaliumchromat erhalten. Erwärmt man das Hyperoxyd mit Salzsäure, so entweicht Chlor.

Chloranhydride der Chromsäure. Die Chromsäure bildet ähnliche Chloranhydride wie die Schwefelsäure (S. 211). Dem Sulfurylchlorid SO_2Cl_2 entspricht das Chromylchlorid CrO_2Cl_2; dem ersten Chloranhydride der Schwefelsäure $SO_2\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup Cl}{\diagdown OH}$ das Salz $CrO_2\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup Cl}{\diagdown OK}$:

$$\overset{VI}{Cr}O_2\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup Cl}{\diagdown Cl} \qquad \overset{VI}{Cr}O_2\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup Cl}{\diagdown OK} \qquad \overset{VI}{Cr}O_2\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup OK}{\diagdown OK}.$$

Chromylchlorid CrO_2Cl_2, Chromoxychlorid, entsteht beim Erwärmen eines Gemenges von Kalium- oder Natriumdichromat (oder Monochromat) und Kochsalz mit Schwefelsäure:

$$CrO_4Na_2 + 2NaCl + 2SO_4H_2 = CrO_2Cl_2 + 2SO_4Na_2 + 2H_2O$$

und

$$Cr_2O_7Na_2 + 4NaCl + 3SO_4H_2 = 2CrO_2Cl_2 + 3SO_4Na_2 + 3H_2O.$$

Das zugleich entstehende Wasser muss durch überschüssige Schwefelsäure gebunden werden.

Zur Darstellung von Chromylchlorid schmilzt man zunächst Kochsalz (10 Th.) mit Kaliumdichromat (12 Th.) oder mit Kaliummonochromat (17 Th.) zusammen. Die gelbbraune Schmelze wird in grobe Stücke zerschlagen und in einem Kolben, der mit einer Vorlage verbunden ist, mit wasserfreier oder schwach rauchender Schwefelsäure (30 Th.) übergossen. Bei gelindem Erwärmen destillirt dann das Chromylchlorid über, welches durch nochmalige Destillation für sich gereinigt wird.

Das Chromylchlorid bildet eine blutrothe, durchsichtige, bewegliche Flüssigkeit, vom specif. Gewicht 1,92, welche an der Luft stark raucht. Es siedet bei $116-118^0$. Die Dampfdichte beträgt 77 ($H = 1$) entsprechend der Molecularformel $CrO_2Cl_2 = 154{,}2$. Mit Wasser zersetzt es sich rasch nach der Gleichung:

$$CrO_2Cl_2 + H_2O = CrO_3 + 2HCl.$$

Die **Chlorchromsäure** $CrO_2{<}^{Cl}_{OH}$ (s. oben) ist nur in ihren Salzen beständig. Ihr Kaliumsalz entsteht durch kurzes Erhitzen von Kaliumdichromat (3 Th.) mit concentrirter Salzsäure (4 Th.):

$$Cr_2O_7K_2 + 2HCl = 2CrO_2{<}^{Cl}_{OK} + H_2O$$

und scheidet sich beim Erkalten der Lösung in rothen flachen Prismen ab. Beim Erhitzen schmilzt es und entwickelt reines Chlor. Durch Wasser wird es in Salzsäure und Kaliumdichromat zerlegt:

$$2CrO_2{<}^{Cl}_{OK} + H_2O = Cr_2O_7K_2 + 2HCl.$$

Dem Chromtrioxyd CrO_3 entspricht das

Chromhexafluorid $CrFl_6$, welches auch als das Fluoranhydrid der normalen Chromsäure $Cr(OH)_6$ aufgefasst werden kann. Es entsteht durch Destillation eines Gemenges von Bleichromat und Fluorcalcium mit rauchender Schwefelsäure; der dunkelrothe Dampf kann in einer Platin- oder Bleiröhre zu einer sehr flüchtigen rothen Flüssigkeit condensirt werden. Es raucht stark an der Luft und zersetzt sich mit Wasser in Chromsäure und Fluorwasserstoff:

$$CrFl_6 + 3H_2O = CrO_3 + 6HFl.$$

Auch auf Glas wirkt es sehr energisch ähnlich wie Fluorwasserstoff ein.

Die Chromverbindungen können meistens leicht an ihrer Färbung erkannt werden. Sehr charakteristisch für die Chromsäure ist folgende Reaction. Fügt man zu der Lösung von Chromtrioxyd oder zu der angesäuerten Lösung der Chromate etwas Wasserstoffhyperoxyd, so färbt sich die rothe Lösung dunkelblau. Die Natur des die blaue Färbung verursachenden Körpers ist nicht bekannt; man nimmt an, dass derselbe eine höhere Sauerstoffverbindung des Chroms darstellt. Schüttelt man die blaue Lösung mit Aether, so entzieht letzterer der Lösung den blauen Körper und färbt sich schön blau. Die ätherische Lösung ist etwas beständiger als die wässerige; beide entfärben sich allmählig unter Sauerstoffausscheidung.

2. Molybdän.

$Mo = 95,8$.

Das Molybdän findet sich in der Natur ziemlich selten, hauptsächlich als Molybdänglanz (Schwefelmolybdän MoS_2) und als Gelbbleierz (molybdänsaures Blei MoO_4Pb). Das freie Molybdän wird durch Glühen der Chloride oder der Oxyde im Wasserstoffstrom erhalten, als ein silberweisses Metall, vom specif. Gewicht 8,6. Es ist sehr hart und schmilzt schwerer als Platin. An der Luft geglüht, oxydirt es sich zu Molybdäntrioxyd. In concentrirter Schwefelsäure und in Salpetersäure ist es löslich; durch letztere wird es auch in unlösliches MoO_3 verwandelt.

Gleich dem Chrom bildet das Molybdän Verbindungen der Formen MoX_2, MoX_4 und MoX_6; ausserdem sind aber noch Verbindungen bekannt, in denen es fünf-werthig und wie es scheint auch drei-werthig wirkt.

Molybdändichlorid $MoCl_2$ aus dem Trichloride $MoCl_3$ beim Erhitzen im Kohlensäurestrom (neben $MoCl_4$) entstehend, bildet ein hellgelbes, nicht flüchtiges Pulver. Durch Kalilauge wird es in das Hydrat $Mo(OH)_2$, ein schwarzes Pulver, verwandelt.

Molybdäntrichlorid $MoCl_3$ oder Mo_2Cl_6 entsteht durch mässiges Erhitzen (bei 250°) von $MoCl_5$ im H- oder CO_2-Strom. Ein rothbraunes Pulver, das bei starkem Erhitzen einen dunkelblauen Dampf bildet. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit schön blauer, beim Erhitzen smaragdgrüner Farbe. Durch Kalilauge wird es in das Hydrat $Mo(OH)_3$ oder $Mo_2(OH)_6$ verwandelt, welches mit Säuren Salze bildet. Beim Glühen des Hydrates entsteht das schwarze Sesquioxyd Mo_2O_3. Beim stärkeren Erhitzen des Trichlorides im Kohlensäurestrom hinterbleibt $MoCl_2$ und es sublimirt

Molybdäntetrachlorid $MoCl_4$, ein braunes, krystallinisches Pulver, das beim Verdampfen in $MoCl_5$ und $MoCl_3$ zu zerfallen scheint. Mit Ammoniak bildet es ein Hydrat, das mit Säuren Salze giebt. Die rothbraune Lösung der Salze färbt sich leicht an der Luft durch Oxydation blau. Beim Glühen des Hydrates entsteht das Dioxyd MoO_2, welches durch Salpetersäure in das Trioxyd MoO_3 verwandelt wird. **Molybdändisulfid** MoS_2, wird durch Glühen des Trisulfides MoS_3 bei Luftabschluss als glänzendes schwarzes Pulver erhalten und findet sich natürlich als *Molybdänglanz*, in hexagonalen, graphitähnlichen Krystallen, vom specif. Gewicht 4,5.

Molybdänpentachlorid $MoCl_5$ wird durch Erhitzen von MoS_2 oder von Molybdän in luftfreiem trockenem Chlorgas erhalten. Es bildet eine metallglänzende, schwarze krystallinische Masse, die bei 194° schmilzt und bei 268° destillirt; die Dampfdichte beträgt 136, entsprechend der Molecularformel $MoCl_5 = 272,6$. Es raucht und zerfliesst an der Luft, und löst sich in Wasser unter Zischen mit brauner Farbe auf. In absolutem Alkohol und Aether löst es sich mit dunkelgrüner Farbe.

Der **Hexachlorid** $MoCl_6$ ist nicht bekannt, wohl aber die Oxy-

chloride $MoOCl_4$ und MoO_2Cl_2. Ersteres entsteht beim Glühen von MoO_2 und Kohle im Chlorstrom und bildet eine grüne krystallinische Masse, die schon unter 100° sublimirt und einen dunkelrothen Dampf giebt.

Mit Brom bildet das Molybdän ganz analoge Bromide.

Molybdäntrioxyd MoO_3, Molybdänsäureanhydrid, wird durch Rösten von metallischem Molybdän oder von Schwefelmolybdän an der Luft erhalten, und bildet eine weisse, amorphe Masse, die beim Erhitzen sich gelb färbt, in der Rothgluth schmilzt und dann sublimirt. In Wasser und Säuren ist es unlöslich; es löst sich aber leicht in den Alkalien und in Ammoniak. Schmilzt man das Anhydrid mit den Hydroxyden oder den Carbonaten der Alkalimetalle, so erhält man Salze, die sich theils von der normalen Säure MoO_4H_2, theils von Polysäuren, die den Polychromsäuren entsprechen, ableiten:

$$MoO_4K_2 \quad Mo_2O_7K_2 \quad Mo_3O_{10}K_2 \quad Mo_4O_{13}Na_2 \quad Mo_7O_{24}K_6 \text{ etc.}$$

Das Ammoniumsalz $MoO_4(NH_4)_2$ wird durch Auflösen des Anhydrides in concentrirter Ammoniaklösung erhalten und dient im Laboratorium als Reagenz auf Phosphorsäure. Es scheidet sich in Krystallen aus, wenn man der Lösung Alkohol zufügt; beim Verdampfen der Lösung krystallisirt dagegen das Salz $Mo_7O_{24}(NH_4)_6 + 4H_2O$. Beim Erhitzen zersetzen sich beide Salze unter Rücklassung von Molybdänsäureanhydrid.

Fügt man zu der concentrirten Lösung eines molybdänsauren Salzes Salzsäure, so scheidet sich **Molybdänsäure** MoO_4H_2 als weisser, krystallinischer Niederschlag aus, der sich in überschüssiger Salzsäure leicht löst. Fügt man zu dieser Lösung Zink, so färbt sie sich, in Folge der Bildung niederer Oxyde (wie $Mo_3O_8 = 2MoO_3.MoO_2$), erst blau, dann grün (Bildung von Sesquioxyd) und zuletzt braunroth und gelb, wobei ein Suboxyd $Mo_5O_7 = 2Mo_2O_3.MoO$ entsteht. Durch Kaliumpermanganat werden diese niederen Oxydationsstufen wieder zu Molybdänsäure oxydirt.

Zu ähnlichen Polysäuren vermag die Molybdänsäure ebenfalls mit Phosphorsäure und Arsensäure zusammenzutreten, z. B. zu $11MoO_3.PO_4H_3$. Diese complicirten **Phosphormolybdänsäuren** charakterisiren sich dadurch, dass sie mit den Metallen der Kaliumgruppe, mit Ammoniak und mit organischen Basen in verdünnten Säuren unlösliche Salze bilden. Fügt man zu der salpetersauren Lösung von Ammoniummolybdänat eine phosphorsäure- (oder arsensäure-)haltige Lösung, so erhält man einen gelben, krystallinischen Niederschlag des Ammoniumsalzes $11MoO_3.PO_4(NH_4)_3 + 6H_2O$. Es dient diese Reaction zur Auffindung und Abscheidung der Phosphorsäure.

Molybdäntrisulfid MoS_3 wird aus angesäuerten Lösungen der Molybdänsalze durch Schwefelwasserstoff als brauner Niederschlag gefällt. Es löst sich in den Schwefelalkalien zu Sulfosalzen. Bei Luftabschluss geglüht, verwandelt es sich in schwarzes Molybdändisulfid MoS_2, das natürlich als Molybdänglanz vorkommt.

Ausser diesen Molybdänsäureverbindungen, in denen das Molybdän 6-werthig wirkt, existirt bemerkenswerther Weise noch ein

Molybdäntetrasulfid MoS_4, von welchem sich die **Persulfomolybdänsäure** MoS_5H_2 und Salze derselben, wie Kaliumpersulfomolybdat MoS_5K_2 und MoS_5KH, ableiten.

3. Wolfram.

W = 183,6.

Das Wolfram findet sich in der Natur in Form wolframsaurer Salze: als Wolfram (wolframsaures Eisen WO_4Fe), als Scheelit oder Tungstein (wolframsaures Calcium WO_4Ca), als Scheelbleierz (wolframsaures Blei WO_4Pb).

Das metallische Wolfram wird, ähnlich dem Molybdän, durch Glühen seiner Oxyde oder Chloride im Wasserstoffstrom erhalten, in Form eines schwarzen Pulvers oder in stahlgrauen Krystallblättchen, vom specif. Gewicht 19,1. Es ist sehr hart und sehr schwer schmelzbar. Beim Glühen an der Luft wird es zu Wolframtrioxyd oxydirt.

Aehnlich dem Molybdän bildet das Wolfram folgende Chloride: WCl_2, WCl_4, WCl_5 und WCl_6.

Das **Dichlorid** WCl_2 entsteht durch starkes Glühen von WCl_6 und WCl_4 im CO_2-Strom und bildet eine hell graue, nicht flüchtige Masse.

Das **Tetrachlorid** WCl_4, durch schwächeres Erhitzen von WCl_6 und WCl_5 im H- oder CO_2-Strom erhalten, ist graubraun und zerfällt beim Sublimiren in WCl_2 und flüchtiges WCl_5. Mit Wasser bildet es ein braunes Oxyd (WO_2).

Das **Pentachlorid** WCl_5 entsteht bei der Destillation von WCl_6 im H- und CO_2-Strom und bildet glänzend schwarze, nadelförmige Krystalle. Es schmilzt bei 248° und siedet bei 275°, einen dunkelbraunen Dampf bildend, mit der Dampfdichte 180 ($WCl_5 = 360,4$). Mit Wasser bildet es eine olivengrüne Lösung und ein blaues Oxyd W_2O_5; in Schwefelkohlenstoff löst es sich mit tiefblauer Farbe.

Das **Hexachlorid** WCl_6 wird durch Glühen von metallischem Wolfram, oder eines Gemenges des Wolfram-Minerals mit Kohle im Chlorstrom erhalten und bildet eine schwarzviolette krystallinische Masse, die bei 275° schmilzt und bei 346° siedet; die Dampfdichte beträgt 198 ($WCl_6 = 395,8$). In CS_2 löst es sich mit rothbrauner Farbe; mit Wasser bildet es WO_3.

Das Oxychlorid WCl_4O bildet rothe Krystalle, schmilzt bei 210° und siedet bei 227; seine Dampfdichte beträgt 170 ($WCl_4O = 341$). Das Dioxychlorid WCl_2O_2 sublimirt in hellgelben, glänzenden Blättchen.

Wolframsäure-anhydrid WO_3 wird aus der heissen Lösung der wolframsauren Salze durch Salpetersäure als gelber Niederschlag gefällt, der in Säuren unlöslich ist, in Kali- und Natronlauge aber sich leicht löst. Aus der kalten Lösung der Wolframate wird dagegen Wolframsäure $WO(OH)_4$ gefällt, die beim Stehen über Schwefelsäure in $WO_2(OH)_2$, bei 100° aber in eine Diwolframsäure $W_2O_7H_2 = W_2O_5(OH)_2$ übergeht.

Bei der Reduction mit Zink in salzsaurer Lösung wird die

Wolframsäure zunächst blau (Bildung von W_2O_5), alsdann braun gefärbt, wobei das Salz des Dioxydes WO_2 gebildet wird, das durch Kaliumpermanganat wieder zu Wolframsäure oxydirt wird.

Die Salze der Wolframsäure sind denen der Molybdänsäure ganz analog und leiten sich von der normalen Wolframsäure oder von Polysäuren ab. Das normale Natriumsalz $WO_4Na_2 + 2H_2O$ und das sog. metawolframsaure Natrium $W_4O_{13}Na_2 + 10H_2O$ finden in der Praxis Anwendung; die mit ihren Lösungen getränkten Zeuge fangen nicht Flamme, sondern verglimmen nur langsam.

Durch Reduction der Wolframate (beim Schmelzen mit Zinn etc.) entstehen eigenthümliche Verbindungen, wie $K_2W_3O_9$ oder $K_2W_4O_{12}$, die verschiedenartig gefärbt und metallglänzend sind, und als Wolframbronze Anwendung finden.

Mit Phosphorsäure und Arsensäure bildet die Wolframsäure Doppelsäuren, die den entsprechenden Molybdänverbindungen ganz ähnlich sind.

Das metallische Wolfram findet zur Bereitung von Wolframstahl Anwendung; eine geringe Menge Wolfram erhöht beträchtlich die Härte des Stahles.

4. Uran.

U = 239.

Das Uran kommt in der Natur hauptsächlich als Uranpecherz vor, eine Verbindung von Uranoxyd und Uranoxydul $UO_2.UO_3 = U_3O_8$.

Das metallische Uran wird durch Erhitzen von Uranchlorür mit Natrium erhalten, ist von stahlgrauer oder silberweisser Farbe und besitzt das specif. Gewicht 18,7. Beim Erhitzen an der Luft verbrennt es zu Uranoxydoxydul. Seine specif. Wärme beträgt 0,0267, seine Atomwärme daher 6,6. Es schmilzt gegen 1500°.

Das Uran bildet wesentlich zwei Reihen von Verbindungen. In der einen Reihe ist das Uran 4-werthig UX_4; diese Oxydul- oder Urano-Verbindungen sind wenig beständig und oxydiren sich leicht zu Verbindungen des 6-werthigen Urans. Das Uranoxydul ist basischer Natur und bildet Salze nur mit Säuren.

Die Verbindungen des 6-werthigen Urans heissen Oxydverbindungen. Das Oxyd UO_3 und das Hydroxyd $UO_2(OH)_2$ besitzen einen vorherrschend basischen Charakter, vermögen aber auch mit Basen Salze zu bilden, die Uranate genannt werden. In den mit Säuren gebildeten Salzen, wie $UO_2(NO_3)_2$ und $UO_2.SO_4$, spielt die Gruppe UO_2 die Rolle eines zweiwerthigen Radicals; sie wird Uranyl genannt, ihre Salze heissen auch Uranylsalze. Man kann dieselben auch als basische Salze auffassen.

Oxydulverbindungen des Urans.

Uranchlorür UCl_4 wird durch Erhitzen von metallischem Uran in Chlorgas, oder von Uranoxydul in Chlorwasserstoff erhalten und bildet metallglänzende, dunkelgrüne Octaëder. Es verflüchtigt sich in der Rothglühhitze und bildet einen rothen Dampf, dessen Dichte der Formel $UrCl_4$ entspricht. Es zerfliesst an der Luft und löst sich in Wasser mit Zischen; beim Verdampfen der Lösung hinterbleibt Uranohydroxyd.

Uranoxydul UO_2 entsteht beim Glühen der anderen Oxyde in Wasserstoff und bildet ein schwarzes Pulver, das beim Erhitzen an der Luft in Oxydoxydul $UO_2.2UO_3$ übergeht.

In Salzsäure und concentrirter Schwefelsäure löst sich Uranoxydul zu grün gefärbten Salzen. *Uranosulfat* $(SO_4)_2U + 8H_2O$ bildet grüne Krystalle. Die Alkalien fällen aus den Salzen *Uranohydroxyd* $U(OH)_4$, als einen hellgrünen voluminösen Niederschlag, der sich an der Luft bräunt.

Verbindungen des sechswerthigen Urans.

Das Uranhexachlorid UCl_6 konnte nicht erhalten werden, dagegen existirt das *Oxychlorid* UO_2Cl_2 (Uranylchlorid), welches durch Erhitzen von UO_2 in trocknem Chlorgas oder durch Eindampfen von Uranylnitrat mit Salzsäure gewonnen wird, als eine gelbe krystallinische Masse, die an der Luft zerfliesst.

Uranoxyd UO_3, oder Uranyloxyd $UO_2.O$, entsteht beim Erhitzen von Uranylnitrat auf 250° und bildet ein gelbes Pulver. Erwärmt man es mit Salpetersäure, so geht es in *Uranylhydrat* oder *Uransäure* $UO_2(OH)_2$ über, welche ebenfalls gelb gefärbt ist.

Uranylnitrat $UO_2(NO_3)_2$ wird durch Auflösen des Oxyduls oder Oxyds, oder einfacher des Uranpecherzes, in Salpetersäure erhalten. Es krystallisirt mit $6H_2O$ in grossen, grüngelben Prismen, die in Wasser und Alkohol leicht löslich sind. Fügt man zu der Lösung Schwefelsäure, so krystallisirt beim Verdunsten *Uranylsulfat* $UO_2SO_4 + 6H_2O$ in citronengelben Nadeln.

Fügt man zu den Lösungen der Uranylsalze Kali- oder Natronlauge, so erhält man gelbe Niederschläge der **Uranate** $U_2O_7K_2$ und $U_2O_7Na_2$, die in Säuren löslich sind. Das Natriumsalz heisst im Handel *Urangelb* und dient zum Gelbfärben von Glas (Uranglas) und Porzellan. In krystallisirtem Zustande gewinnt man die Uranate durch Glühen von Uranylchlorid mit Chloralkalien, bei Gegenwart von NH_4Cl. Durch Zink und Schwefelsäure werden die Uranoxydverbindungen zu Oxydulverbindungen reducirt.

Das sog. *Uranoxydoxydul*, welches das *Uranpecherz* bildet und durch Glühen der anderen Oxyde an der Luft erhalten wird, ist als Uranat des Uranoxyduls aufzufassen $2UO_3.UrO_2 = (\overset{VI}{Ur}O_2.O_2)_2\overset{IV}{Ur}$.

Viele Uransalze zeigen eine prachtvolle Fluorescenz. Das Uranoxyd färbt Glasflüsse schön grünlich-gelb (Uranglas); das Uranoxydul UO_2 färbt Glasflüsse und Porzellan schön schwarz.

Ausser diesen Verbindungen, in denen es 4- und 6-werthig erscheint, bildet das Uran, gleich dem Molybdän und Wolfram, auch ein **Pentachlorid** $UrCl_5$. Dasselbe entsteht beim Ueberleiten von Chlorgas über ein mässig erhitztes Gemenge von Kohle mit einem der Uranoxyde und bildet dunkle Nadeln, die im auffallenden Licht metallgrün, im durchfallenden aber rubinroth erscheinen. An der Luft zerfliesst es zu einer gelblich grünen Flüssigkeit. Beim Erhitzen wird es in $UrCl_4$ und Cl dissociirt (bei 120—235^0).

Ferner ist noch ein Tetroxyd UrO_4 erhalten worden, das ähnlich dem Trioxyde UrO_3, mit Basen Salze bildet, und welches dem Molybdäntetrasulfid MoS_4 (Seite 431) entspricht.

Mangan.

Mn = 54,8 (55,0).

Der Grösse seines Atomgewichtes nach steht das Mangan in einem ähnlichen Verhältniss zu den Elementen der Chlorgruppe, wie das Chrom zu den Elementen der Schwefelgruppe. Die hieraus folgende Beziehung des Mangans zum Chlor äussert sich deutlich in seiner höchsten Verbindungsstufe. Das Uebermangansäureanhydrid Mn_2O_7 und die Uebermangansäure MnO_4H sind ganz analog dem Cl_2O_7 (oder J_2O_7) und der Ueberchlorsäure ClO_4H. Die Salze der Uebermangansäure und der Ueberchlorsäure sind einander sehr ähnlich und grösstentheils isomorph. In diesen Verbindungen erscheint das Mangan, gleich den Halogenen in ihrer höchsten Verbindungsstufe, siebenwerthig. Hierauf beschränkt sich indessen die Aehnlichkeit des Mangans mit den Halogenen. In seinen übrigen Verbindungen zeigt das Mangan grosse Aehnlichkeit mit den in derselben Horizontalreihe des periodischen Systems stehenden Elementen, namentlich mit dem Chrom und Eisen (vgl. S. 389). Gleich diesen beiden Elementen bildet es drei Reihen von Verbindungen:

1) In den Oxydul- oder Mangano-Verbindungen MnX_2 ist das Mangan zweiwerthig. Die Manganosalze sind beständiger als die übrigen und bilden die gewöhnlichsten Salze des Mangans. Sie sind sehr ähnlich und meistens isomorph mit den Oxydul-

salzen des Eisens und Chroms und den Salzen der Metalle der Magnesiumgruppe (S. 368).

2) Die Oxyd- oder Mangani-Verbindungen, Mn_2X_6, sind den Oxydverbindungen des Eisens, Chroms und Aluminiums sehr ähnlich und mit ihnen isomorph; indessen sind sie weniger beständig und werden leicht zu Manganoxydulsalzen reducirt. Ihre Constitution wird gewöhnlich, wie beim Chrom und Eisen, aus einer Vierwerthigkeit des Mangans abgeleitet (vgl. S. 420).

3) Die Verbindungen der Mangansäure endlich, $MnO_4H_2 = MnO_2(OH)_2$, in denen das Mangan sechswerthig erscheint, sind den Verbindungen der Eisensäure (FeO_4H_2) und Chromsäure (CrO_4H_2), mithin auch denen der Schwefelsäure (SO_4H_2), ganz analog.

Wir sehen mithin deutlich am Mangan, wie die Aehnlichkeiten der Elemente in ihren Verbindungen durch die Verbindungsstufen (die Werthigkeit) bedingt werden (vgl. S. 369). In der Oxydulstufe besitzt das Mangan, gleich den Elementen der Magnesiumgruppe, einen ziemlich stark basischen Charakter, der in der Oxydgruppe sich schon bedeutend abschwächt. Das sechswerthige Mangan zeigt schon einen metalloiden, säurebildenden Charakter und nähert sich in der Mangansäure dem Schwefel. Bei noch weiterer Addition von Sauerstoff endlich erlangt das Mangan (in der Uebermangansäure) den stark metalloiden Charakter der Halogene. Ein ähnliches Verhalten zeigen, wie wir gesehen, viele andere Metalle, namentlich Chrom und Eisen; das Osmiumtetroxyd OsO_4 gleicht ganz den Halogenen.

Umgekehrt erlangen durch Addition von Wasserstoff oder Kohlenwasserstoffgruppen (CH_3, C_2H_5) die Metalloide und die schwach basischen Metalle einen stark basischen, alkalischen Charakter. Die Gruppen NH_4 (Ammonium), $P(CH_3)_4$ (Tetramethylphosphonium), $S(C_2H_5)_3$ (Triaethylsulfin), $Sn(C_2H_5)_3$ Zinntriaethyl) etc. gleichen den Alkalimetallen, indem ihre Hydroxyde $P(CH_3)_4.OH$, $S(C_2H_5)_3.OH$, $Sn(C_2H_5)_3.OH$ etc., den Hydroxyden der Alkalimetalle (KOH, NaOH) ganz ähnlich sind.

Das Mangan ist in der Natur sehr verbreitet. In gediegenem Zustande findet es sich in Meteoriten. Seine wichtigsten Erze sind: Braunstein oder Pyrolusit (MnO_2), Hausmannit Mn_3O_4, Braunit Mn_2O_3, Manganit $Mn_2O_3.H_2O$ und der Manganspath CO_3Mn.

Das metallische Mangan wird durch Glühen der Oxyde mit Kohle erhalten. Es hat eine grauweisse Farbe, ist sehr hart und schwer schmelzbar; specif. Gewicht 7,2. An feuchter Luft

oxydirt es sich leicht. Es zersetzt Wasser beim Kochen und bildet beim Auflösen in Säuren Manganoxydulsalze.

Die Bildungswärme der wichtigsten Manganverbindungen entspricht den Symbolen:

$(Mn,O,H_2O) = 94,7$	$(Mn,Cl_2) = 111,9$	$(Mn,Cl_2,Aq) = 128,0$
$(Mn,O_2,H_2O) = 116,2$	$(Mn,S,O_4) = 249,8$	$(Mn,O_4,K) = 194,8.$

Oxydulverbindungen des Mangans.

Manganoxydul MnO entsteht beim Glühen von Manganocarbonat bei Ausschluss von Luft und beim Erhitzen aller Oxyde des Mangans in Wasserstoff. Es bildet ein grünliches amorphes Pulver, das sich an der Luft leicht zu Mn_3O_4 oxydirt.

Manganohydroxyd $Mn(OH)_2$, Manganoxydulhydrat, wird aus den luftfreien Lösungen der Oxydulsalze durch Alkalien als voluminöser weisser Niederschlag gefällt, der sich an der Luft rasch zu Manganihydroxyd $Mn_2(OH)_6$ oxydirt.

Die Oxydulsalze des Mangans besitzen meistens eine blassröthliche Farbe und werden durch Auflösen von Mangan oder der Manganoxyde in Säuren erhalten.

Manganchlorür $MnCl_2$ krystallisirt mit $4H_2O$ in röthlichen Tafeln. Beim Austrocknen zersetzt es sich unter HCl-Ausscheidung. Das wasserfreie Manganchlorür wird durch Erhitzen des Doppelsalzes $MnCl_2.2NH_4Cl + H_2O$ (vgl. Chlormagnesium) oder durch Erhitzen der Manganoxyde in Chlorwasserstoff erhalten; es bildet eine krystallinische röthliche Masse, die an der Luft zerfliesst.

Manganosulfat SO_4Mn, schwefelsaures Manganoxydul, krystallisirt unter $+6^0$ mit $7H_2O$ (gleich dem Magnesium- und Ferrosulfat), bei gewöhnlicher Temperatur aber mit $5H_2O$ (ähnlich dem Cuprisulfat; das letzte Molecül Wasser entweicht erst bei 200^0. Mit den Sulfaten der Alkalimetalle bildet es Doppelsalze z. B. $SO_4Mn.SO_4K_2 + 6H_2O$.

Manganocarbonat CO_3Mn, kohlensaures Manganoxydul, findet sich in der Natur als Manganspath, und wird aus den Oxydulsalzen durch die Carbonate der Alkalien als weisses Pulver gefällt, das an der Luft durch Oxydation sich bräunt.

Mangansulfür MnS findet sich in der Natur als Manganblende und wird aus den Mangansalzen durch Schwefelalkalien

als blassröthlicher Niederschlag gefällt, der sich an der Luft bräunt.

Oxydverbindungen des Mangans.

Manganoxyd Mn_2O_3, Magansesquioxyd, kommt als *Braunit* in dunkelbraunen quadratischen Krystallen vor und wird durch Glühen aller Manganoxyde im Sauerstoffstrom als ein braunschwarzes Pulver erhalten.

Manganihydroxyd $Mn_2(OH)_6$ oder $Mn(OH)_3$, Manganoxydhydrat, scheidet sich als ein dunkelbrauner Niederschlag aus, wenn man die Lösung der Manganoxydulsalze mit NH_4Cl und Ammoniak versetzt und längere Zeit an der Luft stehen lässt. Es löst sich in kalter Salzsäure zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit, die wahrscheinlich Manganchlorid $MnCl_3$ oder Mn_2Cl_6 enthält, welches beim Erwärmen in $MnCl_2$ und Chlor zerfällt. Das Hydroxyd $Mn_2O_2(OH)_2$ oder $MnO.OH$ kommt als *Manganit* in eisenschwarzen Krystallen vor.

Manganoxydoxydul $Mn_3O_4 = Mn_2O_3.MnO$ kommt als Hausmannit in dunkelgrauen, quadratischen Octaëdern vor, und wird durch starkes Glühen aller anderen Manganoxyde an der Luft als ein braunrothes Pulver erhalten. Beim Erhitzen mit Salzsäure entwickelt es Chlor:

$$Mn_3O_4 + 8HCl = 3MnCl_2 + 4H_2O + Cl_2.$$

Da das Manganoxyd Mn_2O_3 quadratisch krystallisirt, alle anderen Sesquioxyde aber (wie Aluminiumoxyd und Eisenglanz) rhomboëdrisch, da es ferner durch verdünnte Salpetersäure und Schwefelsäure in Mangandioxyd MnO_2 und Manganoxydulsalz zerlegt wird, — so nimmt man gewöhnlich an, dass das Manganoxyd kein Sesquioxyd ist, sondern eine Verbindung von Mangandioxyd mit Manganoxydul darstellt:

$$MnO_2.MnO = \overset{IV}{Mn}O{<}^{O}_{O}{>}Mn.$$

In analoger Weise wird der Hausmannit, welcher quadratisch krystallisirt, während die anderen Metalloxyde Mn_3O_4 (die Spinelle, s. S. 394 und 423 und der Magneteisenstein Fe_3O_4) regulär krystallisiren, nicht als eine Verbindung von Mangansesquioxyd mit Manganoxydul

$$Mn_2O_3.MnO = \begin{matrix}\overset{III}{Mn}O.O\diagdown \\ MnO.O\diagup\end{matrix}Mn,$$

sondern als Mangandioxyd-oxydul aufgefasst:

$$MnO_2.2MnO = \overset{IV}{Mn}O\begin{smallmatrix}\diagup O.Mn\diagdown \\ \diagdown O.Mn\diagup\end{smallmatrix}O.$$

Es spricht hierfür sein Verhalten gegen verdünnte Salpetersäure und Schwefelsäure, wobei es in Mangandioxyd und 2 Mol. Manganoxydulsalz zerlegt wird. Indessen krystallisirt auch der Chrysoberyll, nicht wie die anderen Spinelle regulär, sondern rhombisch, und erweisen andere Reactionen (namentlich das Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure) deutlich, dass das Manganoxyd und Manganoxydul als Sesquioxydverbindungen aufzufassen sind.

Das Manganoxyd ist, gleich den anderen Sesquioxyden, nur eine schwache Base, die mit verdünnten oder schwachen Säuren keine Salze giebt. Seine Salze sind sehr unbeständig und gehen unter Ausscheidung von Sauerstoff leicht in Oxydulsalze über.

Manganisulfat $(SO_4)_3Mn_2$, schwefelsaures Manganoxydul, entsteht beim Lösen von Manganoxyd, Manganihydroxyd oder leichter von Manganoxydoxydul in conc. Schwefelsäure, — wobei aus letzterem zugleich Manganoxydulsalz gebildet wird. Man gewinnt es am besten durch Erwärmen von Mangandioxydhydrat (s. unten) mit conc. Schwefelsäure auf 168°, wobei es sich als ein amorphes dunkelgrünes Pulver abscheidet. In wenig Wasser löst es sich mit dunkelrother Farbe. Mit Kalium- und Ammoniumsulfat bildet es Alaune, wie $(SO_4)_3Mn_2.SO_4K_2+24H_2O$. Durch mehr Wasser werden beide Salze unter Abscheidung von Manganhydroxyd zerlegt.

Mangandioxyd MnO_2, gew. **Manganhyperoxyd** genannt, findet sich als Braunstein oder Pyrolusit in dunkelgrauen strahligen Massen, oder in fast schwarzen rhombischen Prismen krystallisirt, die Metallglanz besitzen. Bei schwachem Glühen verwandelt es sich in Oxyd, bei starkem Glühen in Oxydoxydul:

$$3MnO_2 = Mn_3O_4 + 2O;$$

in der stärksten Weissglühhitze entsteht Maganoxydul. Es dient daher zur Gewinnung von Sauerstoff. Mit Salzsäure erwärmt, entwickelt es Chlor:

$$MnO_2 + 4HCl = MnCl_2 + 2H_2O + Cl_2.$$

Künstlich erhält man das Mangandioxyd durch Erhitzen von Manganonitrat auf 150—160°. Hydrate desselben, wie $MnO_2.H_2O$ und $MnO_2.2H_2O$ entstehen, wenn man zu der Lösung eines Manganoxydulsalzes unterchlorigsaure Salze hinzufügt, oder wenn man durch die mit Natriumcarbonat versetzte Lösung Chlorgas leitet; ferner beim Zufügen von Kaliumpermanganatlösung

zu der kochenden Lösung von Manganoxydulsalzen. In kalter Salzsäure löst sich das gefällte Mangandioxyd ohne Chlorentwicklung auf, indem sich wahrscheinlich $MnCl_4$ bildet, das dann beim Erwärmen sich in $MnCl_2$ und Cl_2 zersetzt. Es spricht dies Verhalten dafür, dass das Mangan im Dioxyd vierwerthig ist (vgl. S. 289). Ferner vermag Mangandioxyd auch mit Basen Verbindungen zu geben, wie $Mn_2O_5K_2$ und Mn_2O_5Ba, welche Manganite genannt werden.

Das Manganhyperoxyd (wie auch Mn_2O_3 und Mn_3O_4) dient hauptsächlich zur Darstellung von Chlorgas und ist es daher technisch wichtig, die Chlormenge zu bestimmen, welche ein gegebenes Mangandioxyd auszuscheiden vermag. Es geschieht das in der Weise, dass man das Oxyd mit Salzsäure kocht, das entwickelte Chlor in eine Jodkaliumlösung leitet und die ausgeschiedene aequivalente Jodmenge mittelst unterschwefligsaurem Natron bestimmt. Oder man erhitzt in einem Kölbchen das Manganoxyd mit Oxalsäure und Schwefelsäure, wobei die Oxalsäure zu Kohlendioxyd oxydirt wird; aus der Menge des entwickelten CO_2 berechnet man die im Manganoxyde enthaltene Menge wirksamen Sauerstoffs.

Das Mangan findet sich bei der Chlorbereitung als Manganchlorür im Rückstande. Bei dem relativ hohen Werthe des Braunsteins ist es für die Technik wichtig, das Hyperoxyd aus dem Rückstande wieder herzustellen. Diese Regeneration des Manganhyperoxydes wird gegenwärtig im Grossen nach dem Verfahren von Weldon in folgender Weise ausgeführt. Die überschüssige Salzsäure enthaltende Manganchlorürlauge wird mit Kalk neutralisirt, die klare Lösung in einen hohen eisernen Cylinder (den Oxydirer) gebracht, Kalkmilch hinzugefügt und Luft eingepresst. Hierbei erwärmt sich die Mischung, und wird sog. Calciummanganit $MnO_3Ca = MnO_2.CaO$ als schwarzer Schlamm gefällt:

$$MnCl_2 + 2CaO + O = MnO_3Ca + CaCl_2.$$

Die Chlorcalciumlösung wird abgelassen und das rückständige Calciummanganit zur Chlorbereitung verwandt, wobei es sich wie ein Gemenge von $MnO_2 + CaO$ verhält.

Verbindungen der Mangansäure und Uebermangansäure.

Glüht man Sauerstoffverbindungen des Mangans mit Kaliumhydroxyd an der Luft, oder besser mit oxydirenden Substanzen, wie Salpeter oder Kaliumchlorat, so erhält man eine dunkelgrüne amorphe Masse, die sich in kaltem Wasser mit dunkelgrüner Farbe löst. Beim Verdunsten dieser Lösung unter der Luftpumpe

krystallisiren dunkelgrüne metallglänzende, rhombische Prismen von **Kaliummanganat** MnO_4K_2 (mangansaurem Kalium), die mit Kaliumsulfat und Kaliumchromat isomorph sind. In Kali- oder Natronlauge löst sich das Kaliummanganat unverändert auf; durch Wasser aber wird es zersetzt, indem sich braunes Mangandioxydhydrat ausscheidet und die grüne Lösung des Manganates in die dunkelrothe Lösung von Kaliumpermanganat MnO_4K übergeht:

$$3MnO_4K_2 + 3H_2O = 2MnO_4K + MnO_2.H_2O + 4KOH.$$

Eine ähnliche Umwandlung des grünen Manganates in das rothe Permanganat findet noch rascher bei der Einwirkung von Säuren statt:

$$3MnO_4K_2 + 4NO_3H = 2MnO_4K + MnO_2 + 4NO_3K + 2H_2O.$$

Wegen dieses leichten Farbenwechsels ist die Lösung des Manganates mineralisches Chamäleon genannt worden.

Kaliumpermanganat MnO_4K, übermangansaures Kalium, wird am besten in der Art erhalten, dass man durch die Lösung des Manganates so lange Kohlendioxyd leitet, bis die grüne Färbung in eine rothe übergegangen ist. Beim Concentriren der Lösung krystallisirt es in dunkelrothen, rhombischen Prismen, die mit Kaliumperchlorat ClO_4K isomorph sind. Es löst sich in 12 Theilen Wasser von mittlerer Temperatur.

Die Lösung des Kaliumpermanganates wirkt stark oxydirend, indem sie niedere Oxydverbindungen in höhere überführt; hierbei wird das Permanganat zu farblosem Manganoxydulsalz reducirt. Fügt man zu einer angesäuerten Lösung eines Eisenoxydulsalzes Kaliumpermanganatlösung, so wird letztere entfärbt und es entsteht eine wenig gefärbte Lösung von Eisenoxyd- und Manganoxydulsalz:

$$2MnO_4K + 10SO_4Fe + 8SO_4H_2 = 2SO_4Mn + 5(SO_4)_3Fe_2 \\ + 8H_2O + SO_4K_2.$$

Es dient daher die Permanganatlösung in der Titriranalyse zur quantitativen Bestimmung von Eisenoxydulsalzen. Aehnlich oxydirt und zerstört das Permanganat viele organische Substanzen und kann daher die Lösung nicht durch Papier filtrirt werden; die Lösung dient auch als Desinfectionsmittel.

Auch durch Wasserstoffhyperoxyd wird das Permanganat reducirt (vgl. S. 104); die Reaction verläuft nach folgender Gleichung:

$$Mn_2O_7.K_2O + 5H_2O_2 = 2MnO + K_2O + 5H_2O + 5O_2;$$

die Bildung der Oxyde verlangt zur Vollendung der Reaction die Anwesenheit von Säuren (Schwefelsäure).

Die übrigen Salze der Uebermangansäure sind ebenfalls den überchlorsauren Salzen ähnlich und isomorph. Das Natriumsalz ist in Wasser sehr leicht löslich und krystallisirt nur schwierig.

Fügt man zu trockenem Kaliumpermanganat stark abgekühlte Schwefelsäure, so scheidet sich **Manganheptoxyd** Mn_2O_7, Uebermangansäureanhydrid, als eine ölige, dunkelgefärbte Flüssigkeit aus. Bei vorsichtigem Erwärmen verwandelt sie sich in dunkelviolette Dämpfe, die bei raschem Erhitzen explodiren. Das Manganheptoxyd wirkt heftig oxydirend; Papier, Alkohol und andere organische Stoffe entzünden sich bei der Berührung.

Metalle der Gruppe VIII.

Von allen bekannten Elementen erübrigt noch die Betrachtung der in der Colonne VIII des periodischen Systems (S. 269) stehenden Elemente:

Fe = 55,9	Co = 58,6	Ni = 58,6
Ru = 103	Rh = 104	Pd = 106,2
Os = 195*)	Ir = 192,5	Pt = 194,3.

Diese Elemente stellen die mittleren Glieder der drei grossen Perioden dar, für welche in den zwei kleinen Perioden keine Analoga existiren (vgl. S. 266 und 268). Sowohl der Grösse ihrer Atomgewichte, als auch ihrem ganzen physikalischen und chemischen Verhalten nach, bilden dieselben einen allmählichen Uebergang von den vorhergehenden Gliedern der grossen Perioden (Mn und Cr Mo W) zu den nächstfolgenden Gliedern (Cu Ag Au und Zn Cd Hg) (vgl. S. 278). Die zu denselben Perioden gehörenden, nebeneinanderstehenden (heterologen) Elemente sind in ihren physikalischen Eigenschaften sehr ähnlich, zeigen z. B. sehr naheliegende specifische Gewichte. Man fasst daher dieselben

*) Wie schon Seite 270 ausgeführt, muss das Osmium, seiner Stellung im periodischen System entsprechend, ein etwas kleineres Atomgewicht besitzen als es experimentell bestimmt worden ist (in neuester Zeit zu 195, früher zu 198). Da aber das Osmium seinem ganzen Verhalten nach genau in einer ähnlichen Beziehung zu Ir und Pt steht wie Ru zu Rh und Pd, und wie Fe zu Co und Ni, so ist es sehr wahrscheinlich, dass sein Atomgewicht nicht ganz richtig bestimmt worden ist und sich etwas kleiner erweisen wird, als das des Iridiums (192,5).

gewöhnlich in Gruppen zusammen und unterscheidet: 1) die Gruppe des Eisens (Fe, Co, Ni) mit dem specifischen Gewicht 7,8—8,6; 2) die Gruppe der leichten Platinmetalle (Ru, Rh, Pd) mit dem specif. Gewicht 11,8—12,1; 3) die Gruppe der schweren Platinmetalle (Os, Ir, Pt) mit dem specif. Gewicht 21,1—22,4.

Anderseits zeigen die untereinanderstehenden (homologen) Elemente (Fe Ru Os, Co Rh Ir und Ni Pd Pt) ihren chemischen Eigenschaften nach eine gleiche Aehnlichkeit wie alle andern homologen Gruppen, und können daher in eben solche Gruppen zusammengefasst werden. Es äussert sich diese Aehnlichkeit namentlich in ihren Verbindungsformen und mithin auch in den Eigenschaften der Verbindungen (vgl. S. 368). Wir wissen, dass die Metalle der Gruppe VI (Chrom, Molybdän, Wolfram) und der Gruppe VII (Mangan) höchste Oxyde (MeO_3 und Me_2O_7) von säureähnlicher Natur bilden. Dem entsprechend existiren von den anliegenden Elementen der Gruppe VIII (Eisen, Ruthenium und Osmium) Salze

$$FeO_4K_2 \qquad RuO_4K_2 \qquad OsO_4K_2,$$

welche von den unbeständigen Trioxyden FeO_3, RuO_3 und OsO_3 deriviren. Diese säurebildende Function schwindet in den folgenden Gliedern Co, Rh, Ir und Ni, Pd, Pt, deren chemischer Verbindungswerth rasch abnimmt und die sich an Cu, Ag und Au anschliessen.

Mithin ist das physikalische und chemische Gesammtverhalten der zu betrachtenden 9 Elemente durch ihre Stellung im periodischen System geregelt.

Wie schon S. 273 und 288 und an andern Orten ausgeführt worden, stellen sich die Valenzwerthe der Elemente in ihren höchsten salzbildenden Oxyden als periodische Functionen der Atomgewichte dar. Eine ähnliche Abhängigkeit zeigt sich auch bei den niedrigsten salzbildenden Oxyden, wie aus folgender Zusammenstellung der höchsten und niedrigsten salzbildenden Oxyde der mittleren Glieder der grossen Perioden ersichtlich ist:

$\overset{\text{V}}{V_2O_5}$	$\overset{\text{VI}}{CrO_3}$	$\overset{\text{VII}}{Mn_2O_7}$	$\overset{\text{VI}}{FeO_3}$	$\overset{\text{IV}}{Co_2O_3}$	$\overset{\text{II}}{NiO}$	$\overset{\text{II}}{CuO}$	$\overset{\text{II}}{ZnO}$	$\overset{\text{III}}{Ga_2O_3}$	$\overset{\text{IV}}{—}$
$\overset{\text{III}}{V_2O_3}$	$\overset{\text{II}}{CrO}$	$\overset{\text{II}}{MnO}$	$\overset{\text{II}}{FeO}$	$\overset{\text{II}}{CoO}$		$\overset{\text{I}}{Cu_2O}$			$\overset{\text{II}}{—}$
$\overset{\text{V}}{Nb_2O_5}$	$\overset{\text{VI}}{MoO_3}$	—	$\overset{\text{VI}}{RuO_3}$	$\overset{\text{IV}}{Rh_2O_3}$	$\overset{\text{II}}{PdO}$	$\overset{\text{I}}{Ag_2O}$	$\overset{\text{II}}{CdO}$	$\overset{\text{III}}{In_2O_3}$	$\overset{\text{IV}}{SnO_2}$
$\overset{\text{III}}{(Nb_2O_3)}$	$\overset{\text{II}}{MoO}$	—	$\overset{\text{II}}{RuO}$	$\overset{\text{II}}{RhO}$					$\overset{\text{II}}{SnO}$
$\overset{\text{V}}{Ta_2O_5}$	$\overset{\text{VI}}{WO_3}$	—	$\overset{\text{VI}}{OsO_3}$	$\overset{\text{IV}}{IrO_2}$	$\overset{\text{IV}}{PtO_2}$	$\overset{\text{III}}{Au_2P_3}$	$\overset{\text{II}}{HgO}$	$\overset{\text{III}}{Tl_2O_3}$	$\overset{\text{IV}}{PbO_2}$
$\overset{\text{III}}{(Ta_2O_3)}$	$\overset{\text{II}}{(WO)}$	—	$\overset{\text{II}}{OsO}$	$\overset{\text{II}}{IrO}$	$\overset{\text{II}}{PtO}$	$\overset{\text{I}}{Au_2O}$	$\overset{\text{I}}{Hg_2O}$	$\overset{\text{I}}{Tl_2O}$	$\overset{\text{II}}{PbO}$.

Gruppe des Eisens.

Die zu dieser Gruppe gehörenden Metalle: Eisen, Kobalt und Nickel bilden einen stufenweisen Uebergang vom Mangan zum Kupfer. Sie charakterisiren sich vor allen anderen Elementen durch ihre magnetischen Eigenschaften.

Das Eisen bildet drei Reihen von Verbindungen nach den Formen: FeO_3, Fe_2O_3 und FeO. In der höchsten Verbindungsstufe besitzt das Eisen einen säurebildenden Charakter, und sind die Verbindungen der Eisensäure (FeO_3H_2) denen der Chromsäure und Mangansäure ganz ähnlich (vgl. S. 435); sie sind indessen weniger beständig als die letzteren. Kobalt und Nickel bilden keine entsprechenden Verbindungen.

Die Oxydverbindungen des Eisens Fe_2X_6, in welchen die sechswerthige Gruppe Fe_2 angenommen wird (vgl. S. 420), sind den Oxydverbindungen von Aluminium, Chrom und Mangan sehr ähnlich und mit ihnen meistens isomorph. Dieselben zeichnen sich unter den Eisenverbindungen durch ihre relative Beständigkeit aus. Die Oxydverbindungen des Kobalts sind weit weniger beständig und es sind nur wenige Doppelsalze dieser Form bekannt, während das Nickel keine Oxydsalze bildet.

Drittens bilden Eisen, Kobalt und Nickel noch Oxydulverbindungen (FeX_2, CoX_2, NiX_2), in welchen sie zweiwerthig erscheinen. Dieselben sind den Verbindungen von Chrom, Mangan und Kupfer gleicher Form (vgl. S. 368) und denen der Magnesiummetalle sehr ähnlich. Die Oxydulverbindungen des Eisens sind weniger beständig, als die Oxydverbindungen, in welche sie durch Oxydation leicht übergehen. Die Oxydulverbindungen von Kobalt und Nickel sind sehr beständig, und nähern sich hierin diese Metalle dem Kupfer und Zink.

1. Eisen.

$Fe = 55,9$.

Dieses für die Praxis wichtigste Metall ist in der Natur sehr verbreitet. In gediegenem Zustande findet es sich auf der Erdoberfläche fast nur in den Meteorsteinen; dagegen kommt es

in grossen Mengen auf andern Weltkörpern vor, welche (wie die Sonne) von einer Wasserstoffatmosphäre umgeben sind.

Zu den wichtigsten Eisenerzen gehören: Magneteisenstein (Fe_3O_4), Eisenglanz oder Rotheisenstein (Fe_2O_3), Brauneisenstein und Raseneisenstein (Hydrate des Eisenoxyds), Spatheisenstein (CO_3Fe). Diese sauerstoffhaltigen Erze dienen als fast ausschliessliches Material zur Eisengewinnung; die schwefelhaltigen Erze, wie Schwefelkies FeS_2, sind hierzu weniger geeignet.

Gewöhnlich unterscheidet man drei Hauptarten des Eisens: das Roheisen oder Gusseisen, den Stahl und das Schmiede- oder Stabeisen, welche sich chemisch hauptsächlich durch ihren verschiedenen Kohlenstoffgehalt unterscheiden.

Das Gusseisen enthält 3—6 % Kohlenstoff, welcher theils chemisch gebunden, theils mechanisch in Form von Graphit beigemengt ist. Beim raschen Abkühlen von geschmolzenem Gusseisen entsteht das sog. weisse Roheisen (Spiegeleisen), in welchem der grösste Theil des Kohlenstoffs mit dem Eisen chemisch verbunden ist. Es besitzt eine weissliche Farbe, zeigt im Bruch eine grobkörnig krystallinische Structur und ist sehr hart und brüchig. Sein specif. Gewicht beträgt 7,1. Es schmilzt gegen 1200° zu einer breiförmigen Masse und ist daher nicht zum Giessen verwendbar. Dagegen kann in ihm der chemisch gebundene Kohlenstoff leicht durch Oxydation entfernt werden, weshalb es sich zur Darstellung von Stahl und Schmiedeeisen eignet.

Beim langsamen Abkühlen von geschmolzenem Gusseisen scheidet sich der grössere Theil des Kohlenstoffs im Innern in Form kleiner Graphitblättchen aus. Das so gebildete graue Gusseisen besitzt eine mehr dunkle, graue Farbe, ist weniger hart und brüchig, schmilzt leichter (gegen 1150°) als weisses Roheisen und ist gut giessbar, weshalb es zu Gusswaaren verwandt wird. Sowohl das weisse als das graue Roheisen können ihrer Sprödigkeit wegen nicht geschmiedet oder geschweisst werden.

Der Stahl enthält 0,8—1,8 % Kohlenstoff, welcher grösstentheils mit dem Eisen chemisch gebunden ist. Er besitzt die stahlgraue Farbe und eine feinkörnige Structur; sein spec. Gewicht beträgt 7,6—8,0. Er ist schwerer schmelzbar (gegen 1400°) als Gusseisen, aber leichter als Schmiedeeisen. Lässt man glühenden Stahl rasch abkühlen (Ablöschen des Stahls), so wird er sehr hart und spröde; hierbei wird ähnlich wie beim

Roheisen mehr Kohlenstoff chemisch gebunden. Der langsam erkaltete Stahl dagegen ist weich und geschmeidig und lässt sich schmieden und schweissen; die Schweissbarkeit nimmt mit Zunahme des Kohlenstoffgehalts ab.

Das Schmiedeeisen enthält am wenigsten Kohlenstoff, 0,2—0,6%. Es besitzt eine hellgraue Farbe, hat das specif. Gewicht 7,6, ist ziemlich weich und zähe und lässt sich in der Rothgluth leicht schmieden, walzen und schweissen. Das gewalzte Eisen besitzt ein strahliges Gefüge, während das geschmiedete feinkörnig ist; das erstere ist fester und zäher. Das Schmiedeeisen schmilzt erst bei heller Weissglühhitze (gegen 1500°).

Metallurgie des Eisens. Die Abscheidung des Eisens aus seinen sauerstoffhaltigen Erzen beruht auf der Reduction derselben durch Kohle bei Glühhitze. Nach dem ältesten Verfahren wurden die Eisenerze mit Kohle gemengt in Windöfen geglüht; hierbei verbrennt durch die überschüssige Luft der grösste Theil des Kohlenstoffs und man erhält direct kohlenstoffarmes Eisen — Schmiedeeisen —, als eine schwammige Masse, welche unter dem Hammer zusammengeschweisst wird. Seit dem Anfange des vorigen Jahrhunderts kam das jetzt gebräuchliche Verfahren in Anwendung, nach welchem zuerst aus den Eisenerzen Gusseisen ausgeschmolzen wird, welches dann in Stahl- oder Schmiedeeisen verwandelt wird. Das Ausschmelzen der Eisenerze geschieht in grossen, gemauerten Hohöfen, welche einen ununterbrochenen Betrieb gestatten. Dieselben werden durch die obere Oeffnung (die Gicht) mit abwechselnden Schichten von Kohle, zerkleinerten Eisenerzen und Kiesel- und Kalk-haltigen Zuschlägen beschickt, welche letztere das Zusammenschmelzen des reducirten Eisens befördern. Die zum Process nöthige Luft wird vermittelst eines Gebläses in den unteren verengten Theil des Hohofens eingeblasen. Durch Verbrennen der Kohle entsteht Kohlenoxyd, welches die Eisenoxyde zu Eisen reducirt:

$$Fe_2O_3 + 3CO = 2Fe + 3CO_2.$$

Das reducirte Eisen kommt beim Heruntersinken im Hohofen mit Kohle in Berührung, nimmt Kohlenstoff auf und bildet Gusseisen, welches beim weiteren Herabsinken schmilzt und in den Herd des Hohofens herabfliesst. Durch längeres und stärkeres Erhitzen, wobei der anfangs chemisch gebundene Kohlenstoff in graphitartigen übergeht, wird die Bildung von grauem

Roheisen befördert. Die erdigen Beimengungen der Eisenerze verbinden sich mit den Zuschlägen zu einer leicht schmelzbaren Schlacke, welche das geschmolzene Gusseisen umhüllt und vor weiterer Oxydation schützt.

Um das so gewonnene Roheisen in Stahl oder Schmiedeeisen überzuführen, muss man demselben Kohlenstoff entziehen. Zur Darstellung von Schmiedeeisen wird das Gusseisen in offenen Herden (Frischprocess) oder in Flammenöfen bei Luftzutritt geschmolzen und die Masse vielfach durchgerührt, bis sie teigartig geworden ist (Puddlingsprocess). Hierbei verbrennt fast aller Kohlenstoff zu Kohlenoxyd und werden die andern, in geringer Menge im Gusseisen enthaltenen Beimengungen, wie Silicium, Schwefel und Phosphor, oxydirt. Die erhaltene Masse von Schmiedeeisen (die Luppe) wird dann durch Walzen oder unter dem Eisenhammer verarbeitet (Stabeisen).

Der Stahl wurde früher aus dem Schmiedeeisen (nicht aus dem Gusseisen) durch Cementirung dargestellt. Man erhitzt Eisenstäbe mit Kohlenpulver längere Zeit bei der Rothglühhitze, wobei das Eisen von der Oberfläche aus Kohlenstoff aufnimmt. Die Stäbe werden dann umgeschmiedet, auf's Neue mit Kohlenpulver erhitzt und der Process mehrere Mal wiederholt, bis die ganze Masse möglichst gleichartig geworden ist (Cementstahl). Gleichförmiger erhält man den Stahl durch Schmelzen in Tiegeln (Gussstahl).

Gegenwärtig wird der Stahl fast ausschliesslich direct aus Gusseisen dargestellt, indem man letzterem die bestimmte Menge Kohlenstoff entzieht. Es geschah das früher nach dem Frischprocess und dem Puddlingsprocess durch weniger weit gehende Entkohlung (Herdfrischstahl und Puddelstahl). Gegenwärtig geschieht das grösstentheils nach dem von J. Bessemer in Scheffield 1856 erfundenen Verfahren (Bessemerstahl).

Das Verfahren von Bessemer besteht darin, dass in geschmolzenes Gusseisen Luft eingepresst wird bis die nöthige Menge Kohlenstoff verbrannt ist. Es eignet sich dazu namentlich ein siliciumreiches Eisen (mit 1,5—2 % Silicium), indem durch das gleichzeitige Verbrennen des Siliciums die Temperatur beträchtlich erhöht wird. Die Operation wird in einem birnförmigen, gegen 3,5 Meter hohen, im Innern mit feuerfester Masse ausgekleideten Gefässe, „Birne oder Converter" genannt, ausgeführt. Die Luft wird durch im Boden der Birne befindliche Oeffnungen eingeblasen. Hierbei wird die Entkohlung, nach dem schwedischen Verfahren, nur partiell bis zur Stahlbildung

bewirkt. Leichter und sicherer gestaltet sich aber der Process nach dem englischen Verfahren, wenn man die Entkohlung weiter führt bis zur Schmiedeeisenbildung und dann eine „Rückkohlung“ durch Zusatz von geschmolzenem Spiegeleisen ausführt.

Der Bessemerprocess eignet sich nur für ein möglichst schwefel- und phosphorfreies Roheisen (mit höchstens 0,05 % Phosphor), da bei demselben der Phosphor nicht verbrennt, sondern unverändert im Stahl zurückbleibt. Durch eine geringe, aber sehr wesentliche Abänderueg gelang es den Engländern Thomas und Gilchrist (1880) denselben auch für schlechtes phosphorhaltiges Roheisen anwendbar zu machen. Dieser sog. „basische Process“ von Thomas und Gilchrist beruht auf der Anwendung einer basischen Ausfütterung der Bessemerbirne, welche aus Thon und Kieselsäure unter Zusatz von Kalk und Magnesia hergestellt wird. Durch den Einfluss und in Berührung mit diesen Basen wird der Phosphor des Roheisens demselben fast völlig entzogen und in Calciumphosphat verwandelt.

Eine weitere sehr grosse Bedeutung erlangt der basische Entphosphorungsprocess dadurch, dass die ganze Menge des in den Eisenerzen gewöhnlich erhaltenen Phosphors sich in der Schlacke des Converter's ansammelt. Letztere enthält 15—20 % Phosphorsäure als Calciumphosphat und kann sehr leicht als Düngestoff in der Landwirthschaft Verwendung finden.

Ein drittes Verfahren zur Stahlbereitung besteht darin, dass man verschiedene Eisenarten mit einander oder mit Eisenerzen verschmilzt. Der Martinstahl oder Flussstahl wird durch Zusammenschmelzen von Gusseisen mit Schmiedeeisen (alten Eisenbahnschienen etc.) gewonnen und findet vielfach Anwendung. Der Uchatiusstahl wird durch Zusammenschmelzen von granulirtem Roheisen mit Eisenerz und Braunstein in Graphittiegeln dargestellt.

Veranlasst durch die verschiedenen neueren Darstellungsprocesse von Stahl und Schmiedeeisen, wobei dieselben auch in flüssigem Zustande erhalten werden, in Berücksichtigung, dass der Stahl sich vom Schmiedeeisen wesentlich durch seine Härtbarkeit unterscheidet, der sogenannte Bessemerstahl aber nicht härtbar ist, — ist in neuester Zeit eine neue Eintheilung und Nomenklatur der Begriffe Stahl und Schmiedeeisen (welche im Gegensatz zum Roheisen schwer schmelzbar und schmiedbar sind) in Aufnahme gekommen. Man unterscheidet jetzt:

1) Schweisseisen (Weld-iron) als nichtgeschmolzene, nicht härtbare Masse — früher Schmiedeeisen. 2) Schweissstahl (Weld-steel) nicht geschmolzen, härtbar — früher Puddelstahl. 3) Flusseisen (Ingot-iron) geschmolzen, nicht härtbar — früher Bessemerstahl. 4) Flussstahl (Ingot-iron) geschmolzen gewesen und härtbar.

Das gewöhnlich vorkommende Eisen, auch der reinste Eisendraht, enthält stets fremde Beimengungen, hauptsächlich Kohlenstoff und Mangan und in geringer Menge Silicium, Schwefel, Phosphor, Stickstoff, Nickel, Kobalt, Titan und andere Metalle. Der Gehalt an Mangan wird absichtlich erhöht (bis zu 30⁰/₀), da das Eisen hierdurch technisch schätzbare Eigenschaften erhält, — es wird dichter und fester. Beim Auflösen kohlenstoffhaltigen Eisens in Salzsäure verbindet sich der chemisch gebundene Kohlenstoff mit Wasserstoff zu Kohlenwasserstoffen, während die mechanisch beigemengten Graphitblättchen grösstentheils zurückbleiben. Die Gesammtmenge des Kohlenstoffs wird durch Auflösen des Eisens in Bromwasser oder in Kupferchloridlösung bestimmt, wobei aller Kohlenstoff zurückbleibt.

Um chemisch reines Eisen zu erhalten, erhitzt man reines Eisenoxyd oder das oxalsaure Salz im Wasserstoffstrom:

$$Fe_2O_3 + 3H_2 = 2Fe + 3H_2O,$$

wobei das Eisen als feines, schwarzes Pulver zurückbleibt. Wenn die Reduction unter der Rothgluth stattfand, so erglüht das erhaltene Pulver an der Luft und verbrennt (pyrophorisches Eisen); das stark geglühte Pulver ist nicht selbstentzündlich. Das durch galvanische Zersetzung von Eisensulfat gewonnene Eisen enthält etwas Wasserstoff.

Das chemisch reine Eisen besitzt eine graulich weisse Farbe, ist ziemlich weich und verändert sich nur langsam an der Luft. Sein specif. Gewicht beträgt 7,78. Es schmilzt in der Knallgasflamme bei 1800⁰. Das gewöhnliche Eisen rostet schnell in feuchter Luft, indem es sich mit einer Schicht von Eisenoxydhydrat bedeckt. Beim Glühen an der Luft bedeckt es sich mit einer leicht sich ablösenden Schicht von Eisenoxydul Fe_3O_4 (Hammerschlag). In Sauerstoff verbrennt es mit hellem Licht (s. S. 78).

In Berührung mit einem Magneten wird das Eisen selbst zum Magneten; aber nur der Stahl behält den Magnetismus bei, während Gusseisen und Schmiedeeisen ihn nach Entfernung des Magneten schnell verlieren.

In der Rothglühhitze zersetzt Eisen Wasser unter Bildung von Eisenoxydoxydul und Entwicklung von Wasserstoff:

$$3Fe + 4H_2O = Fe_3O_4 + 4H_2.$$

In Salzsäure und Schwefelsäure löst sich das Eisen leicht auf, unter Freiwerden von Wasserstoff; letzterer besitzt einen eigenthümlichen Geruch, welcher von zugleich gebildeten Kohlenwasserstoffen herrührt. In gew. Salpetersäure löst sich das Eisen

unter Entwickelung von Stickstoffoxyd. Taucht man aber Eisen in concentrirte Salpetersäure und spült es dann mit Wasser ab, so löst es sich nicht mehr in Salpetersäure auf; diese, Passivität des Eisens genannte, Erscheinung beruht wahrscheinlich auf der oberflächlichen Bildung von Eisenoxydul.

Die Oxydulverbindungen des Eisens werden Ferroverbindungen, die Oxydverbindungen Ferriverbindungen genannt.

Oxydulverbindungen des Eisens.

Die Oxydulsalze des Eisens entstehen beim Auflösen des Eisens in Säuren und können ebenfalls durch Reduction der Oxydsalze erhalten werden ($Fe_2Cl_6 + Zn = 2FeCl_2 + ZnCl_2$). In wasserhaltigem Zustande sind sie meist grünlich gefärbt; an der Luft oxydiren sie sich zu Oxydverbindungen ($2FeO + O = Fe_2O_3$).

Ferrochlorid $FeCl_2$, Eisenchlorür, krystallisirt aus der wässerigen Lösung mit $4H_2O$ in grünen, monoklinen Prismen, die an der Luft zerfliessen und sich oxydiren. Beim Austrocknen erleidet es eine theilweise Zersetzung. Das wasserfreie Salz erhält man durch Ueberleiten von Chlorwasserstoff über erhitztes Eisen. Es bildet eine weisse Masse, die beim Erhitzen schmilzt und in der Rothgluth in weissen, sechsseitigen Blättchen sublimirt.

Mit Chlorkalium und Chlorammonium bildet das Eisenchlorür gut krystallisirende Doppelsalze, z. B. $FeCl_2.2KCl + 2H_2O$.

Ferrojodid FeJ_2, Eisenjodür, wird durch Erwärmen von Eisen mit Jod und Wasser erhalten und krystallisirt ebenfalls mit $4H_2O$.

Ferrooxyd FeO, Eisenoxydul, wird durch Reduction von Eisenoxyd durch Kohlenoxyd erhalten und bildet ein schwarzes Pulver, das sich beim Erwärmen leicht oxydirt. **Ferrohydroxyd** $Fe(OH)_2$, Eisenoxydulhydrat, wird aus den Lösungen der Oxydulsalze durch Alkalien als grünlich weisser Niederschlag gefällt, der an der Luft durch Oxydation sich zuerst grünlich, dann rothbraun färbt. Es ist in Wasser etwas löslich und zeigt alkalische Reaction.

Ferrosulfat SO_4Fe, schwefelsaures Eisenoxydul, krystallisirt aus Wasser mit $7H_2O$ in grossen grünlichen, monoklinen Prismen und wird gewöhnlich Eisenvitriol genannt. In trockener Luft

verwittern die Krystalle etwas; in feuchter Luft bedecken sie sich durch Oxydation mit einer braunen Schicht von basischem Ferrisulfat. Bei 100° verlieren die Krystalle 6 Mol. Wasser und zerfallen in ein weisses Pulver; das letzte Molecül Wasser entweicht erst bei 300°. Es verhält sich daher das Ferrosulfat ganz wie die Sulfate der Metalle der Magnesiumgruppe (v. S. 349). Gleich letzteren bildet es mit Kalium- und Ammoniumsulfat Doppelsalze, die mit $6H_2O$ krystallisiren, z. B. $SO_4Fe.SO_4K_2 + 6H_2O$. Diese Doppelsalze sind beständiger als das Ferrosulfat, verwittern nicht und oxydiren sich an der Luft nur sehr allmählig.

Das Eisensulfat wird durch Auflösen von Eisen in verdünnter Schwefelsäure erhalten. In der Technik gewinnt man es auch aus dem Schwefelkies (FeS_2); derselbe verliert beim Rösten ein Atom Schwefel und geht in Eisensulfür (FeS) über, welches bei Gegenwart von Wasser Sauerstoff der Luft absorbirt und in Ferrosulfat übergeht, das dann durch Wasser ausgelaugt wird.

Der Eisenvitriol hat eine ausgedehnte technische Anwendung; er dient unter Anderm zur Bereitung von Tinte und in der Färberei.

Beim Glühen zersetzt sich das Eisensulfat nach folgender Gleichung:

$$2SO_4Fe = Fe_2O_3 + SO_3 + SO_2.$$

Es beruht hierauf die Gewinnung der rauchenden Nordhäuser Schwefelsäure und des Colcothars (v. S. 210).

Ferrocarbonat CO_3Fe, kohlensaures Eisenoxydul, findet sich in der Natur als Spatheisenstein in gelblichen Rhomboëdern krystallisirt, welche mit Kalkspath und Zinkspath isomorph sind. Fügt man zu der Lösung der Ferrosalze Natriumcarbonat, so wird Eisencarbonat als weisser voluminöser Niederschlag gefällt, welcher sich an der Luft rasch zu Ferrihydoxyd oxydirt. Das Ferrocarbonat ist in kohlensäurehaltigem Wasser etwas löslich und findet sich daher in vielen natürlichen Wässern.

Ferrophosphat $(PO_4)_2Fe_3 + 8H_2O$ findet sich in bläulichen monoklinen Prismen krystallisirt als Vivianit. Das aus den Oxydulsalzen durch Natriumphosphat gefällte Ferrophosphat bildet ein weisses, amorphes Pulver, das sich an der Luft oxydirt.

Ferrosulfid FeS, Eisensulfür, wird durch Zusammenschmelzen von Eisen und Schwefel als dunkelgraue, metallglänzende Masse erhalten und dient im Laboratorium zur Darstellung von Schwefelwasserstoff. Befeuchtet man ein inniges Gemenge von Eisenfeile

und Schwefelblumen mit Wasser, so findet die Vereinigung schon bei gewöhnlicher Temperatur statt. Durch Schwefelalkalien wird aus den Ferrosalzen Ferrosulfid als schwarzer Niederschlag gefällt, der in feuchtem Zustande sich an der Luft zu Ferrosulfat oxydirt. Auch aus den Oxydsalzen wird durch Schwefelalkalien Eisensulfür gefällt, indem erstere zunächst reducirt werden:

$$Fe_2Cl_6 + (NH_4)_2S = 2FeCl_2 + 2NH_4Cl + S \text{ und}$$
$$FeCl_2 + (NH_4)_2S = FeS + 2NH_4Cl.$$

Oxydverbindungen des Eisens.

Ferrioxyd Fe_2O_3, Eisenoxyd oder Eisensesquioxyd, findet sich in der Natur in dunkelgrauen, metallglänzenden, rhombischen Prismen krystallisirt als Eisenglanz; in dichten Massen bildet es den sehr verbreiteten Rotheisenstein. Es entsteht beim Glühen der Sauerstoffverbindungen des Eisens an der Luft und wird im Grossen durch Glühen von Eisenvitriol erhalten. Es bildet dann ein dunkelrothes Pulver *(Colcothar* oder *caput mortuum)*, welches als Anstrichfarbe und zum Poliren von Glas Anwendung findet.

Ferrihydroxyd $Fe_2(OH)_6$, Eisenoxydhydrat, wird aus den Lösungen der Ferrisalze durch die Alkalien als voluminöser, rothbrauner Niederschlag gefällt. Beim Kochen mit Wasser wird der Niederschlag dichter, scheidet Wasser aus und verwandelt sich in das Hydrat $Fe_2O(OH)_4$. Aus ähnlichen Anhydro-hydroxyden bestehen viele verbreitete Eisenerze, wie Gelbeisenstein (Raseneisenstein) $Fe_2O(OH)_4$, Pyrrhosiderit $Fe_2O_2(OH)_2$ (isomorph mit Diaspor, S. 393), Brauneisenstein $Fe_4O_3(OH)_6$.

Das frisch gefällte Ferrihydroxyd löst sich in einer Lösung von Eisenchlorid oder Ferriacetat. Unterwirft man diese Lösung der Dialyse (S. 258), so diffundirt das Eisensalz und es hinterbleibt eine reine wässrige Lösung von Ferrihydroxyd. Aus dieser Lösung wird durch geringe Mengen von Alkalien und Säuren alles Ferrihydroxyd als Gallerte gefällt.

Ferroferrioxyd $Fe_3O_4 = Fe_2O_3.FeO$, Eisenoxydoxydul, findet sich in schwarzen regulären Octaëdern krystallisirt als Magneteisenstein, welcher in Schweden, Norwegen und am Ural in grossen Massen vorkommt. Künstlich erhält man es durch Ueberleiten von Wasserdampf über glühendes Eisen (S. 448). Der Magneteisenstein bildet den natürlichen Magneten.

Das Ferrihydroxyd ist, ähnlich andern Sesquioxyden, nur eine schwache Base, welche mit schwachen Säuren, wie Kohlensäure und schweflige Säure, keine Salze bildet (vgl. S. 395).

Die Ferrisalze entstehen beim Auflösen von Ferrioxyd in Säuren und durch Oxydation der Oxydulsalze bei Gegenwart freier Säuren (am einfachsten mittelst Chlor- oder Salpetersäure):

$$2SO_4Fe + SO_4H_2 + O = (SO_4)_3Fe_2 + H_2O.$$

Sie besitzen meist eine gelbbraune Farbe. Durch Reductionsmittel werden sie leicht in Oxydulsalze übergeführt, z. B.:

$$Fe_2Cl_6 + H_2S = 2FeCl_2 + 2HCl + S.$$

Ferrichlorid Fe_2Cl_6, Eisenchlorid. In wässriger Lösung wird es am besten durch Einleiten von Chlor in eine Lösung von Ferrochlorür erhalten:

$$2FeCl_2 + Cl_2 = Fe_2Cl_6.$$

Beim Verdunsten der Lösung hinterbeibt das Hydrat $2Fe_2Cl_6 + 6H_2O$, als eine gelbe krystallinische Masse, welche in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich ist. Beim Erhitzen wird das Salz theilweise zersetzt; es entweicht Chlorwasserstoff und hinterbleibt ein Gemenge von Eisenoxyd und Eisenchlorid.

Wasserfreies Eisenchlorid wird durch Erwärmen von Eisen im Chlorstrom erhalten; es sublimirt in braungrünen, metallglänzenden, sechsseitigen Schuppen, welche an der Luft zerfliessen. Die Dampfdichte beträgt 161,5 ($H = 1$), entsprechend der Molecularformel $Fe_2Cl_6 = 323$.

Ferrisulfat $(SO_4)_3Fe_2$, schwefelsaures Eisenoxyd, wird durch Auflösen von Eisenoxyd in Schwefelsäure erhalten und hinterbleibt beim Verdampfen der Lösung als eine weisse Masse, die sich in Wasser allmählich mit rothbrauner Farbe löst. Mit den Sulfaten der Alkalimetalle bildet das Ferrisulfat Alaune (vgl. Seite 396); z. B.:

$$\underset{\text{Eisenkaliumalaun.}}{(SO_4)_3Fe_2.SO_4K_2 + 24H_2O}$$

Ferriphosphat $(PO_4)_2Fe_2$ wird aus den Ferrisalzen durch Natriumphosphat als weisser Niederschlag gefällt, der in Wasser und Essigsäure unlöslich ist.

Ferrisulfid FeS_2, Zweifach-Schwefeleisen, kommt als Schwefelkies in gelben, metallglänzenden, regulären Octaëdern oder Pentagondodekaëdern krystallisirt vor. Es dient zur Darstellung von Schwefelsäure und von Eisenvitriol. Auch künstlich kann das Ferrisulfid auf verschiedene Weise erhalten werden.

Verbindungen der Eisensäure.

Schmilzt man Eisenfeile mit Salpeter oder leitet man Chlor durch Kalilauge, in welcher Ferrihydroxyd suspendirt ist, so bildet sich **Kaliumferrat** FeO_4K_2, eisensaures Kalium, das aus der alkalischen Lösung in dunkelrothen Prismen krystallisirt; sie sind mit Kaliumchromat und Kaliumsulfat isomorph. Die Krystalle lösen sich leicht in Wasser; die dunkelrothe Lösung zersetzt sich aber bald, unter Ausscheidung von Ferrihydroxyd und Sauerstoff. Die freie Eisensäure ist nicht bekannt, da sie, aus ihren Salzen ausgeschieden, sogleich zerfällt.

Cyanverbindungen des Eisens.

Das Eisen bildet mit der Cyangruppe (Seite 256) sehr charakteristische und für die Praxis wichtige Verbindungen. Fügt man zu der wässerigen Lösung der Ferro- oder Ferrisalze Cyankalium, so werden die Cyanide $Fe(CN)_2$ und $Fe_2(CN)_6$ als weisse Niederschläge gefällt, die sich an der Luft rasch zersetzen. In überschüssigem Cyankalium lösen sich dieselben zu den Doppelcyaniden, $Fe(CN)_2.4KCN$ und $Fe_2(CN)_6.6KCN$. Fügt man zu diesen Doppelcyaniden Säuren, so werden aus ihnen die Wasserstoffverbindungen $FeCy_6H_4(=FeCy_2.4HCy)$ resp. $Fe_2Cy_{12}H_6$ $(=Fe_2Cy_6.6HCy)$ *) ausgeschieden, welche (gleich den Halogenwasserstoffen) säureartiger Natur sind und durch Vertretung des Wasserstoffs durch Metalle Salze bilden. In diesen Salzen, wie auch in den freien Säuren, kann weder das Eisen noch die Cyangruppe durch die gewöhnlichen Reagentien nachgewiesen werden (das Eisen wird z. B. nicht durch Alkalien gefällt). Man nimmt daher in diesen Doppelcyaniden zusammengesetzte Gruppen besonderer Structur an, welche sich den Halogenen analog verhalten. Die in den Oxydulverbindungen enthaltene Gruppe $FeCy_6$ wird Ferrocyan, die in den Oxydverbindungen befindliche Gruppe Fe_2Cy_{12} — Ferricyan genannt. Die Ferrocyanverbindungen verhalten sich zu den Ferricyanverbindungen ganz wie die Oxydulverbindungen des Eisens zu den Oxydverbindungen; durch Oxydationsmittel werden erstere in letztere, durch Reductionsmittel dagegen letztere in erstere übergeführt:

*) Die Cyangruppe CN wird gewöhnlich durch die Buchstaben Cy bezeichnet.

$$2FeCy_6K_4 + Cl_2 = Fe_2Cy_{12}K_6 + 2KCl \text{ und}$$
$$Fe_2Cy_{12}K_6 + 2KOH + H_2 = 2FeCy_6K_4 + 2H_2O.$$

Aehnliche Doppelcyanide bilden ausser dem Eisen noch Kobalt, Mangan, Chrom und die Platinmetalle.

Ferrocyankalium $FeCy_6K_4$, gelbes Blutlaugensalz, bildet sich bei der Einwirkung von Cyankalium auf Eisenverbindungen oder auf freies Eisen (in letzterem Falle nimmt an der Reaction Sauerstoff der Luft oder aus dem Wasser Antheil). Im Grossen wird das Butlaugensalz durch Glühen verkohlter, stickstoffhaltiger thierischer Substanzen (Blut, Hörner, Hufe, Lederabfälle etc.) mit Pottasche und Eisen dargestellt. Hierbei verbinden sich zunächst der Kohlenstoff und Stickstoff der organischen Substanzen mit dem Kalium der Pottasche zu Cyankalium, während der in den Substanzen enthaltene Schwefel mit dem Eisen Schwefeleisen bildet (durch Alkohol kann der Schmelze Cyankalium entzogen werden). Behandelt man nun die Schmelze mit Wasser, so entsteht durch Wechselwirkung von Cyankalium und Schwefeleisen Ferrocyankalium, das durch Krystallisation gereinigt wird:

$$FeS + 6KCy = FeCy_6K_4 + K_2S.$$

Das gelbe Blutlaugensalz krystallisirt aus Wasser mit $3H_2O$ in grossen, gelben, monoklinen Prismen, die sich in 3 bis 4 Theilen Wassers lösen. Bei 100^0 verlieren die Krystalle alles Krystallwasser und zerfallen in ein weisses Pulver. In der Rothglühhitze zerfällt das Blutlaugensalz in Cyankalium, Stickstoff und Kohlenstoffeisen (FeC_2). Erwärmt man das Salz mit verdünnter Schwefelsäure, so entweicht die Hälfte des Cyans als Cyanwasserstoff. Durch concentrirte Schwefelsäure wird es nach folgender Gleichung zersetzt:

$$Fe(CN)_6K_4 + 6SO_4H_2 + 6H_2O = SO_4Fe + 2SO_4K_2 + 3SO_4(NH_4)_2 + 6CO.$$

Fügt man zu der concentrirten Lösung von Ferrocyankalium starke Salzsäure, so scheidet sich **Ferrocyanwasserstoff** $FeCy_6H_4$ (S. 453) als weisses krystallinisches Pulver aus, das an der Luft rasch blau wird. Derselbe hat die Natur einer Säure. Seine Salze mit den Alkali- und Erdalkalimetallen sind in Wasser leicht löslich; das Natriumsalz krystallisirt nur schwierig. Die Salze der Schwermetalle sind in Wasser unlöslich und werden durch doppelte Umsetzung erhalten. Fügt man zu der Lösung eines Eisenoxydsalzes Ferrocyankalium, so wird ein dunkelblauer

Niederschlag $(FeCy_6)_3(Fe_2)_2$ gefällt, der Berlinerblau genannt wird:

$$3FeCy_6K_4 + 2Fe_2Cl_6 = (FeCy_6)_3(Fe_2)_2 + 12KCl.$$

Das Berlinerblau ist das Eisenoxydsalz der Ferrocyanwasserstoffsäure; übergiesst man es mit Kali- oder Natronlauge, so wird es in Ferrocyankalium und Ferrihydroxyd zersetzt:

$$(FeCy_6)_3(\overset{VI}{Fe_2})_2 + 12KOH = 3FeCy_6K_4 + 2\overset{VI}{Fe_2}(OH)_6.$$

In den Kupferoxydsalzen bringt Ferrocyankalium einen rothbraunen Niederschlag von $FeCy_6Cu_2$ hervor.

Durch Oxydationsmittel geht das Ferrocyankalium in **Ferricyankalium** oder rothes Blutlaugensalz $Fe_2Cy_{12}K_6$ über. Am bequemsten erreicht man die Ueberführung durch Einleiten von Chlor in die Lösung von gelbem Blutlaugensalz:

$$2FeCy_6K_4 + Cl_2 = Fe_2Cy_{12}K_6 + 2KCl.$$

Es wird hierbei die Ferrocyangruppe $FeCy_6$ in die Ferricyangruppe Fe_2Cy_{12} (S. 453) übergeführt.

Das rothe Blutlaugensalz krystallisirt aus Wasser in rothen rhombischen Prismen. Concentrirte Salzsäure fällt aus der Lösung **Ferricyanwasserstoff** $Fe_2Cy_{12}H_6$, der sich leicht zersetzt.

Fügt man zu der Lösung eines Eisenoxydulsalzes Ferricyankalium, so wird ein dunkelblauer Niederschlag gefällt, $Fe_2Cy_{12}Fe_3$, der dem Berlinerblau sehr ähnlich ist und Turnbull's Blau genannt wird:

$$Fe_2Cy_{12}K_6 + 3SO_4\overset{II}{Fe} = Fe_2Cy_{12}Fe_3 + 3SO_4K_2.$$

Das Turnbull's Blau ist das Eisenoxydulsalz des Ferricyanwasserstoffs; durch Einwirkung der Alkalien wird es wieder in Ferricyankalium und Ferrohydroxyd zerlegt:

$$Fe_2Cy_{12}Fe_3 + 6KHO = Fe_2Cy_{12}K_6 + 3Fe(OH)_2{}^{*}).$$

In den Eisenoxydsalzen bringt Ferricyankalium keinen Niederschlag hervor. Das Ferrocyankalium dagegen giebt mit Eisenoxydsalzen Berlinerblau, während es aus Eisenoxydulsalzen einen bläulich weissen Niederschlag fällt.

*) Nach neueren Untersuchungen scheint es, dass Turnbull'sblau und Berlinerblau dieselbe Zusammensetzung $(FeCy_9)_6\left\{\begin{matrix}\overset{VI}{Fe_2}\\ Fe\end{matrix}\right.$ besitzen. Es sind hier die einfacheren Verhältnisse beibehalten worden.

Durch diese Reactionen können die Oxydsalze des Eisens leicht von den Oxydulsalzen unterschieden werden. Rhodankalium (eine in der organischen Chemie zu betrachtende Verbindung CNSK) bringt in den Lösungen der Eisenoxydsalze eine dunkelrothe Färbung hervor, während die Oxydulsalze nicht verändert werden.

2. Kobalt.

Co = 58,6.

Das Kobalt findet sich in der Natur hauptsächlich als Speiskobalt ($CoAs_2$) und als Glanzkobalt $CoS_2.CoAs_2$.

Das metallische Kobalt wird durch Glühen von Kobaltoxydul mit Kohle oder im Wasserstoffstrom erhalten. Es besitzt eine röthlichweisse Farbe und starken Glanz, ist sehr zähe und schwer schmelzbar; sein specif. Gewicht beträgt 8,9. Es wird vom Magneten angezogen, aber etwas schwächer als das Eisen. An der Luft und durch Wasser wird das Kobalt nicht verändert. Durch Salzsäure und Schwefelsäure wird es nur schwierig angegriffen; Salpetersäure löst es leicht zu Kobaltonitrat.

Das Kobalt bildet vorherrschend Verbindungen der Form CoX_2, welche Oxydulverbindungen genannt werden (S. 443). Dieselben sind sehr beständig und mit den Eisenoxydulverbindungen meist isomorph. Die wasserhaltigen Oxydulsalze sind röthlich gefärbt, die wasserfreien dagegen blau.

Oxydulverbindungen des Kobalts.

Kobaltchlorür $CoCl_2$, durch Auflösen von Kobaltoxydul in Salzsäure erhalten, krystallisirt mit $6H_2O$ in rothen monoklinen Prismen. Beim Erwärmen verliert das wasserhaltige Salz Wasser und geht in blaues wasserfreies Salz über. Schreibt man mit der Lösung des Salzes auf Papier, so sind die blass-röthlichen Schriftzüge fast unsichtbar, beim Erwärmen aber treten sie deutlich blau hervor (sympathetische Tinte).

Kobaltohydroxyd $Co(OH)_2$ wird durch Alkalien aus der heissen Lösung der Oxydulsalze als röthlicher Niederschlag gefällt, der an der Luft durch Oxydation sich braun färbt; aus

kalten Lösungen werden basische Salze gefällt. Bei Luftabschluss erhitzt geht das Hydroxyd in grünes Kobaltoxydul CoO über.

Kobaltosulfat $SO_4Co + 7H_2O$ krystallisirt in dunkelrothen monoklinen Prismen; aus einer erwärmten Lösung scheidet sich das Hydrat $SO_4Co + 6H_2O$ aus. Es ist mit Ferrosulfat isomorph und bildet gleich letzterem mit den Sulfaten der Alkalimetalle Doppelsalze.

Kobaltonitrat $(NO_3)_2Co + 6H_2O$ bildet rothe, an der Luft zerfliessliche Prismen.

Kobaltsulfür CoS wird durch Schwefelalkalien aus den neutralen Lösungen der Kobaltsalze als schwarzer Niederschlag gefällt, der durch verdünnte Säuren nicht gelöst wird.

Kobaltsilikate. Schmilzt man eine Kobaltverbindung mit Glas, so wird letzteres dunkelblau gefärbt, und bildet fein gestossen ein blaues Pulver, das unter dem Namen Smalte als Farbe Anwendung findet.

Im Grossen gewinnt man die Smalte durch Schmelzen von Kobalterzen mit Pottasche und Quarz, wobei das Kobalt mit Siliciumdioxyd und Kali ein Silicat (die Smalte) bildet, während die übrigen das Kobalt in seinen Erzen begleitenden Metalle, wie Wismuth, Arsen und namentlich Nickel, sich als metallischer Regulus abscheiden; letzterer wird Kobaltspeise genannt und dient zur Darstellung von Nickel.

Glüht man Kobaltsalze mit Thonerde, so erhält man eine dunkelblaue Masse — das Kobaltultramarin oder Thenard's Blau. Durch Glühen von Kobaltoxyden mit Zinkoxyd wird eine grüne Farbe, der sog. grüne Zinnober gewonnen.

Oxydverbindungen des Kobalts.

Kobaltoxyd Co_2O_3 hinterbleibt beim Glühen von Kobaltonitrat als schwarzes Pulver, das in der Rothgluth in Kobaltoxydoxydul Co_3O_4, in der Weissgluth aber in Kobaltoxydul übergeht. Das Hydroxyd $Co_2(OH)_6$ scheidet sich als dunkelbraunes Pulver aus, wenn man in die mit Natronlauge versetzte Lösung eines Kobaltoxydulsalzes Chlor einleitet.

Bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf das Oxyd und Hydroxyd wird, unter Entwicklung von Sauerstoff, das Oxydulsalz gebildet. Mit Salzsäure erwärmt entwickeln sie Chlor: $Co_2O_3 + 6HCl = 2CoCl_2 + 3H_2O + Cl_2$. In verdünnter, kalter Salzsäure aber löst sich das Kobaltihydroxyd fast ohne Chlorent-

wicklung; in der Lösung ist wahrscheinlich Co_2Cl_6 enthalten, das sich aber beim Verdunsten derselben in $2CoCl_2$ und Cl_2 zersetzt.

Kobaltoxydoxydul $Co_3O_4 = Co_2O_3.CoO$, das dem Magneteisenstein Fe_3O_4 entspricht, entsteht beim Glühen der Sauerstoffverbindungen des Kobalts und bildet ein schwarzes Pulver.

Von Sauerstoffsalzen des Kobaltoxyds sind nur einige Doppelsalze bekannt, unter denen das Kobalti-kaliumnitrit bemerkenswerth ist. Fügt man zu der mit Essigsäure angesäuerten Lösung eines Kobaltoxydulsalzes Kaliumnitrit (NO_2K), so wird Stickstoffoxyd frei und nach einiger Zeit scheidet sich das Doppelsalz $(NO_2)_6Co.6NO_2K + nH_2O$ als gelbes krystallinisches Pulver aus. Diese Reaction ist für das Kobalt sehr charakteristisch und dient zur Trennung desselben vom Nickel.

Kobaltaminverbindungen. Das Kobalt vermag mit Ammoniak eine Reihe eigenthümlicher Verbindungen zu bilden, in denen es in der Oxydstufe enthalten ist; die Structur dieser Verbindungen ist noch nicht aufgeklärt. Fügt man zu der Lösung von Kobaltchlorür ($CoCl_2$) Ammoniak, so löst sich das zunächst gefällte Hydroxyd im überschüssigen Ammoniak wieder auf. Lässt man diese Lösung an der Luft stehen, so geht die anfangs braune Farbe derselben allmählig in eine rothe über. Fügt man dann zu der Lösung concentrirte Salzsäure, so wird ein ziegelrothes krystallinisches Pulver gefällt, von der Zusammensetzung $Co_2Cl_6.10NH_3 + 2H_2O$, das Roseokobaltchlorid benannt ist. Kocht man aber die rothe Lösung mit Salzsäure, so scheidet sich ein rothes Pulver — das Purpureokobaltchlorid $Co_2Cl_6.10NH_3$ aus. Wenn die ammoniakalische rothe Lösung viel Salmiak enthält, so wird durch Salzsäure eine gelbbraune Verbindung — das Luteokobaltchlorid $Co_2Cl_6.12NH_3$ gefällt.

Aehnliche Verbindungen bilden auch andere Salze des Kobalts, wie das Sulfat und Nitrat, z. B. $Co_2(NO_3)_6.10NH_3$ — Roseokobaltnitrat.

Cyanverbindungen des Kobalts. In den Oxydulsalzen des Kobalts bringt Cyankalium einen hellbraunen Niederschlag von Kobaltocyanid $Co(CN)_2$ hervor, der sich in überschüssigem Cyankalium auflöst. Die Lösung absorbirt an der Luft Sauerstoff und bildet Kobalticyankalium $Co_2(CN)_{12}K_6$, das dem Ferricyankalium $Fe_2(CN)_{12}K_6$ entspricht. Beim Verdampfen der Lösung krystallisirt das Kobalticyankalium in farblosen, rhombischen Prismen, die in Wasser leicht löslich sind. Schwefelsäure fällt aus der concentrirten Lösung Kobalticyanwasserstoff $Co_2Cy_{12}H_6$, der in Nadeln krystallisirt.

3. Nickel.

$Ni = 58,6.$

In gediegenem Zustande findet sich das Nickel in Meteorsteinen; seine wichtigsten Erze sind das Kupfernickel NiAs

und der Nickelglanz $NiS_2.NiAs_2$ (welcher dem Kobaltglanz analog zusammengesetzt ist). In seinen Erzen wird das Nickel stets vom Kobalt begleitet, wie auch umgekehrt Kobalt meistens von Nickel begleitet wird. Die Abscheidung des Nickels aus seinen Erzen, wie auch aus der Kobaltspeise (S. 459) ist sehr verschiedenartig. Im Handel kommt das Nickel in würfelähnlichen Stücken vor; dieselben enthalten ausser Nickel stets Kupfer, Wismuth und andere Metalle. Zur Gewinnung chemisch reinen Nickels glüht man sein oxalsaures oder kohlensaures Salz im Wasserstoffstrom.

Das Nickel ist fast silberweiss, stark glänzend und sehr zähe. Das specif. Gewicht des reducirten Nickels beträgt 9,1, dasjenige des geschmolzenen 8,8. Es schmilzt etwas leichter als das Eisen, und wird wie dieses vom Magneten angezogen. An der Luft verändert sich das Nickel nicht; in Salzsäure und Schwefelsäure löst es sich nur schwierig, sehr leicht aber in Salpetersäure.

Das Nickel bildet vorherrschend Oxydulverbindungen der Form NiX_2; das Nickeloxyd Ni_2O_3 verhält sich wie ein Hyperoxyd und bildet keine entsprechenden Salze (s. S. 443).

Nickelhydroxyd $Ni(OH)_2$ wird aus den Lösungen der Nickelsalze durch Alkalien als hellgrüner Niederschlag gefällt, der sich in Ammoniak mit blauer Farbe löst. Beim Erhitzen geht es in graues Nickeloxydul NiO über.

Nickelchlorür $NiCl_2$ krystallisirt mit $6H_2O$ in grünen monoklinen Prismen, die beim Erhitzen Wasser verlieren und gelb werden.

Nickelcyanür $Ni(CN)_2$ wird aus den Lösungen der Nickelsalze durch Cyankalium als grünlicher Niederschlag gefällt, der in überschüssigem KCN löslich ist. Aus der Lösung krystallisirt das Doppelcyanid $NiCy_2.2KCy + H_2O$, das durch Säuren leicht zerlegt wird. Cyanverbindungen, welche den zusammengesetzten Cyaniden des Eisens und Kobalts entsprächen, sind vom Nickel nicht bekannt.

Nickelsulfat $SO_4Ni + 7H_2O$ krystallisirt in grünen, rhombischen Prismen, ist mit den Sulfaten der Metalle der Magnesiumgruppe isomorph und bildet analoge Doppelsalze.

Nickelsulfür NiS wird aus den Nickelsalzen durch Schwefelalkalien als schwarzer Niederschlag gefällt.

Nickeloxyd Ni_2O_3 und das **Hydroxyd** $Ni_2(OH)_6$ sind den entsprechenden Kobaltverbindungen ganz ähnlich; beim Erwärmen mit Salzsäure entwickeln sie Chlor.

Das Nickel wird zu einigen Legirungen verwandt. Das Argentan oder Neusilber besteht gewöhnlich aus 50 % Kupfer, 25 % Nickel und 25 % Zink. Je mehr in der Legirung Nickel enthalten ist, um so weisser, härter und politurfähiger erscheint sie. Die deutschen Nickelmünzen bestehen aus 75 % Cu und 25 % Ni. Eiserne Gusswaaren pflegt man gegenwärtig, um sie vor dem Rosten zu schützen und ihnen eine schöne weisse Oberfläche zu geben, mit einer Nickelschicht zu überziehen. Die Vernickelung geschieht auf galvanoplastischem Wege, oder durch Kochen der Eisenwaaren in einer Lösung von Zinkchlorid und Nickelsulfat. Zur galvanischen Vernickelung wendet man gewöhnlich die Lösung des Doppelsalzes von Nickelsulfat mit Ammoniumsulfat an; die positive Electrode besteht aus einer reinen Nickelplatte, während der Gegenstand mit der negativen Electrode verbunden ist.

Gruppe der Platinmetalle.

Zu den Platinmetallen rechnet man ausser dem Platin noch Palladium, Rhodium, Ruthenium, Osmium und Iridium, welche das Platin fast stets in seinen Erzen begleiten. Wir sahen, dass diese Metalle in zwei Gruppen zerfallen (Seite 441): in die Gruppe der leichten Platinmetalle und die Gruppe der schweren Platinmetalle, welche höhere Atomgewichte und grössere specifische Gewichte besitzen:

	Ru	103	Rh	104	Pd	106,2
sp. Gew.	„	12,26	„	12,1	„	11,8
	Os	195*)	Ir	192,5	Pt	194,3
sp. Gew.	„	22,4	„	22,38	„	21,4.

Die Beziehungen dieser Metalle zu einander sind ganz ähnlich denen der Metalle der Eisengruppe, und zeigen dieselben in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften mit den entsprechenden Gliedern der Eisengruppe (vgl. S. 442) eine grosse Analogie. Aehnlich dem Eisen besitzen Osmium und Ruthenium eine graue Farbe, sind sehr schwer schmelzbar und oxydiren sich leicht an der Luft. Palladium und Platin dagegen besitzen,

*) Vgl. Seite 441, Anmerkung.

ähnlich dem Nickel, eine fast silberweisse Farbe, sind leichter schmelzbar und werden durch Sauerstoff nicht oxydirt. In chemischer Beziehung äussern Osmium und Ruthenium, gleich dem Eisen, eine zugleich metalloide Natur, indem ihre höchsten Sauerstoffverbindungen Säuren bilden. Ihre Verbindungen zeigen vollen Parallelismus mit den Eisenverbindungen:

II	III	IV	VI
OsO Osmium-oxydul	Os_2O_3 Osmium-oxyd	OsO_2 Osmium-dioxyd	(OsO_3) Osmium-trioxyd
RuO Ruthenium-oxydul	Ru_2O_3 Ruthenium-oxyd	RuO_2 Ruthenium-dioxyd	(RuO_3) Ruthenium-trioxyd.

Die Säureanhydride OsO_3 und RuO_3 sind nicht bekannt, wohl aber die von den entsprechenden Säuren OsO_4H_2 (Osmiumsäure) und RuO_4H_2 (Rutheniumsäure) derivirenden Salze. Ausserdem weisen Osmium und Ruthenium noch eine höchste Oxydationsstufe auf, OsO_4 (Ueberosmiumsäure-anhydrid) und RuO_4 (Ueberrutheniumsäure-anhydrid), die beim Eisen nicht bekannt ist. In derselben erscheinen diese Metalle achtwerthig; indessen geben diese Oxyde keine entsprechenden Säuren oder Salze.

Rhodium und Iridium bilden, gleich dem Kobalt, keine säureartigen Verbindungen. Ihre Verbindungen entsprechen den Formen:

II	IV	IV
RhO Rhodium-oxydul	Rh_2O_3 Rhodium-oxyd	RhO_2 Rhodium-dioxyd.

Die Sesquioxydverbindungen sind die beständigeren.

Palladium und Platin endlich sind relativ mehr basischer Natur, indem ihre Oxydulverbindungen PdX_2 und PtX_2 verhältnissmässig beständiger sind, als die Oxydverbindungen PdX_4 und PtX_4. Das Palladium vermag ausserdem noch ein niedrigeres Oxyd, das Palladiumsuboxyd Pd_2O zu bilden, nach welchem es sich dem Silber nähert.

Die Platinmetalle finden sich fast ausschliesslich in gediegenem Zustande in dem sog. Platinerze, das meistens in kleinen metallischen Körnern im angeschwemmten Sande einiger Gegenden (in Kalifornien, Australien, auf der Insel Sumatra und namentlich am Ural) vorkommt. Man gewinnt das Platinerz, ähnlich wie das Gold, durch Schlämmen des platinführenden Sandes mit Wasser, wobei die leichteren erdigen Theile hinweggeführt werden. Das Platinerz enthält gewöhnlich 50—80% Platin, ausser-

dem Palladium (bis zu 2 %), Iridium (bis 7 %), Osmium (1½ %) und Ruthenium (1½ %), und meist noch verschiedene andere Metalle, wie Gold, Kupfer, Eisen.

Die Trennung der Platinmetalle wird gewöhnlich in folgender Weise ausgeführt. Durch verdünntes Königswasser wird zuerst dem Platinerz das Gold entzogen. Alsdann wird dasselbe mit concentrirtem Königswasser behandelt, wobei Platin, Palladium, Rhodium, Ruthenium und ein Theil des Iridiums gelöst werden; es hinterbleiben metallische Körner oder Blättchen einer Legirung von Osmium oder Iridium (der Platinrückstand). Zu der Lösung wird sodann Chlorammonium gefügt, wodurch Platin und Iridium als Doppelchloride gefällt werden. Durch Glühen des Niederschlages erhält man eine schwammartige Masse von Iridiumhaltigem Platin (Platinschwamm), welche direct zur Anfertigung von Platingefässen benutzt wird. Die von den unlöslichen Doppelchloriden abfiltrirte Lösung enthält Palladium, Rhodium und Ruthenium, welche durch Eisen als ein metallisches Pulver gefällt werden; ihre weitere Trennung wird dann nach verschiedenen Methoden bewerkstelligt.

Zur Herstellung von Platingegenständen diente früher ausschliesslich der Platinschwamm; derselbe wurde in Formen gepresst, dann geglüht und ausgehämmert. Gegenwärtig benutzt man die Schmelzbarkeit des Platins im Knallgasgebläse und giesst das geschmolzene Platin in Formen.

Vermittelst des Knallgasgebläses lässt sich auch direct aus dem Platinerz Iridium- und Rhodium-haltiges Platin ausschmelzen; Osmium und Ruthenium verbrennen hierbei grösstentheils. Ein Gehalt von Iridium und Rhodium macht das Platin härter und widerstandsfähiger gegen viele Reagentien.

Ruthenium und Osmium.

Ru = 103,6 Os = 195*).

Das Ruthenium besitzt eine stahlgraue Farbe; es ist hart, brüchig und sehr schwer schmelzbar (gegen 1800°). In pulverförmigem Zustande oxydirt es sich beim Glühen an der Luft zu RuO und Ru_2O_3. In Säuren ist es unlöslich; durch Königswasser wird es nur schwierig ge-

*) Vergl. Seite 441, Anmerkung. Aus der Dampfdichte des Osmiumtetroxydes OsO_4 ist das Atomgewicht des Osmiums zu 193 gefunden worden.

löst. Mit Kaliumhydroxyd und Salpeter geschmolzen, bildet es rutheniumsaures Kalium RuO_4K_2.

Erhitzt man Ruthenium in Chlorgas, so entsteht Rutheniumdichlorid $RuCl_2$, als ein schwarzes, in Säuren unlösliches Pulver. Das Sesquichlorid Ru_2Cl_6 wird durch Auflösen von $Ru_2(OH)_6$ in Salzsäure erhalten und bildet eine gelbe, krystallinische Masse, die an der Luft zerfliesst. Mit Chlorkalium und Chlorammonium bildet es krystallinische Doppelchloride, wie $Ru_2Cl_6.4KCl$. Das Tetrachlorid $RuCl_4$ ist nur in Doppelsalzen bekannt.

Rutheniumoxydul RuO, das Sesquioxyd Ru_2O_3 und das Dioxyd RuO_2 entstehen bei Glühen von Ruthenium an der Luft als schwarze Pulver, die in Säuren unlöslich sind.

Die Hydroxyde $Ru_2(OH)_6$ und $Ru(OH)_4$ entstehen durch Einwirkung der Alkalien auf die entsprechenden Chloride und sind in Säuren leicht löslich.

Rutheniumsäure RuO_4H_2 ist in freiem Zustande nicht bekannt. Ihr Kaliumsalz RuO_4K_2 wird durch Schmelzen von Ruthenium mit Kaliumhydrat und Salpeter erhalten; es löst sich in Wasser mit orangegelber Farbe. Leitet man durch die Lösung Chlorgas, so scheidet sich Rutheniumtetroxyd RuO_4 (Ueberrutheniumsäure-anhydrid) als eine goldgelbe, krystallinische Masse aus. Dasselbe schmilzt bei 40^0, siedet bei ungefähr 100^0 und bildet einen gelben Dampf, dessen Geruch dem des Stickstoffdioxydes NO_2 ähnlich ist. Bei 108^0 zersetzt es sich mit Explosion. Mit Wasser zersetzt es sich unter Bildung von $Ru_2(OH)_6$. In concentrirter Kalilauge löst es sich zu RuO_4K_2. Bei weniger andauerndem Einleiten von Chlor in die Lösung von RuO_4K_2 scheiden sich grünschwarze Krystalle aus, die mit Kaliumpermanganat isomorph sind und RuO_4K zu sein scheinen.

Das Osmium ist dem Ruthenium sehr ähnlich. Es ist selbst im Knallgasgebläse nicht schmelzbar, sondern sintert nur etwas zusammen; nach Violle schmilzt es bei 2500^0. Als feines Pulver verbrennt es beim Glühen an der Luft zu OsO_4. Auch durch Salpetersäure und Königswasser wird es zu Ueberosmiumsäureanhydrid oxydirt.

Die Verbindungen $OsCl_2$ und OsO, Os_2Cl_6 und Os_2O_3, OsO_2 und $OsCl_4$ sind den entsprechenden Verbindungen des Rutheniums sehr ähnlich. Beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd und Salpeter entsteht osmiumsaures Kalium OsO_4K_2, das aus der wässerigen Lösung mit $2H_2O$ in dunkelvioletten Octaëdern krystallisirt.

Die beständigste und sehr charakteristische Verbindung des Osmiums ist das Osmiumtetroxyd OsO_4 (Ueberosmiumsäureanhydrid), welches durch Glühen von Osmium an der Luft oder durch Einwirkung von Chlor auf Osmium bei Gegenwart von Wasser erhalten wird. Es krystallisirt in grossen farblosen Prismen, die etwas unter 100^0 schmelzen und bei etwas höherer Temperatur destilliren. Es besitzt einen sehr scharfen durchdringenden Geruch, der dem des Chlorschwefels ähnlich ist. Reducirende und organische Substanzen fällen aus demselben pul-

verförmiges Osmium; es beruht hierauf seine Anwendung in der Mikroskopie.

Weder OsO_4 noch RuO_4 geben entsprechende Salze.

Rhodium und Iridium.

Rh = 104 Ir = 192,5.

Rhodium und Iridium besitzen eine mehr weisse Farbe und sind etwas leichter schmelzbar, als Ruthenium und Osmium (Iridium schmilzt bei 1950⁰). In reinem Zustande werden sie von Säuren oder Königswasser nicht angegriffen; mit Platin legirt lösen sie sich aber in Königswasser auf.

Das Rhodium bildet drei Oxyde RhO, Rh_2O_3 und RhO_2, von denen Rh_2O_3 mit Säuren Salze giebt. RhO_2 entsteht beim Glühen von Rhodium mit Salpeter.

Von den Chloriden des Rhodiums ist nur Rh_2Cl_6 bekannt. Es entsteht beim Erhitzen von Rhodium in Chlorgas, als eine braunrothe Masse, und bildet mit den Chloriden der Alkalimetalle gut krystallisirende, rothgefärbte Doppelsalze.

Das Iridium bildet ganz analoge Verbindungen: IrO, Ir_2O_3, IrO_2 und $IrCl_2$, Ir_2Cl_6, $IrCl_4$. Das Sesquichlorid Ir_2Cl_6, durch Glühen von Iridium in Chlorgas erhalten, stellt eine olivengrüne, krystallinische Masse dar, die in Wasser und Säuren unlöslich ist. Mit den Chloriden der Alkalimetalle bildet es Doppelsalze, z. B. $Ir_2Cl_6.6KCl + 6H_2O$, die sich aus Wasser in grünen Krystallen ausscheiden. Dieselben entstehen durch Einwirkung von SO_2 auf die Doppelsalze von $IrCl_4$.

Iridiumtetrachlorid $IrCl_4$ entsteht beim Auflösen von Iridium oder dessen Oxyden in Königswasser und hinterbleibt beim Verdunsten der Lösung als eine schwarze Masse, die in Wasser leicht löslich ist (mit rother Farbe). Fügt man zu der Lösung Chlorkalium oder Chlorammonium, so werden Doppelchloride gefällt, z. B. $IrCl_4.2NH_4Cl$, die mit den Doppelchloriden des Platins isomorph sind. Kocht man die Lösung von $IrCl_4$ mit Kalilauge, so wird $Ir(OH)_4$ gefällt.

Palladium.

Pd = 106,2.

Das Palladium findet sich, ausser im Platinerz, auch mit Gold legirt (in Brasilien) und in einigen selenhaltigen Erzen (im Harz). Es hat eine silberweisse Farbe und ist etwas leichter schmelzbar (gegen 1500⁰) als Platin. In feinzertheiltem Zustande löst es sich beim Kochen in concentrirter Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure. Beim Glühen an der Luft wird es an-

fangs durch Oxydation matt, bei höherer Temperatur wird jedoch die Oberfläche wieder metallisch.

Das Palladium besitzt, ähnlich einigen anderen Metallen (wie Platin und Silber), aber in weit höherem Grade, die Eigenschaft Wasserstoffgas zu absorbiren (Occlusion). Frisch ausgeglühtes Palladiumblech absorbirt schon bei gew. Temperatur gegen 370, bei 90—100° C. gegen 650 Volumen Wasserstoff. Eine noch stärkere Absorption erzielt man sehr leicht bei gewöhnlicher Temperatur in folgender Weise. Man zersetzt Wasser durch den galvanischen Strom, indem man als negative Electrode ein Palladiumblech anwendet. Der frei werdende Wasserstoff wird dann vom Palladium aufgenommen (bis zu 960 Volumen); hierbei dehnt sich das Palladium aus (um $^1/_{10}$ seines Volums) und wird specifisch leichter, behält aber ganz das metallische Aussehen. Nach Untersuchungen von Debray bildet sich hierbei die Verbindung Pd_2H, welche noch Wasserstoff gelöst enthält und sich ganz wie eine Legirung verhält (vgl. S. 36). Das mit Wasserstoff beladene Palladium bleibt an der Luft und im Vacuum meist unverändert; zuweilen aber erhitzt es sich an der Luft, indem der Wasserstoff zu Wasser oxydirt wird. Dasselbe findet beim Erhitzen von Palladiumwasserstoff auf 100° statt; im Vacuum entweicht aller Wasserstoff gasförmig. Der Palladiumwasserstoff wirkt stark reducirend, ähnlich wie nascirender Wasserstoff. So werden Eisenoxydsalze zu Eisenoxydulsalzen reducirt, Chlor und Jod werden in wässeriger Lösung in HCl- und HJ-Säure verwandelt.

Noch energischer als durch compactes Palladium wird Wasserstoff durch Palladiumschwarz absorbirt (bei 100° gegen 980 Volume), welches durch Reduction oder Electrolyse von Palladiumchloridlösung erhalten wird. Erhitzt man Palladiumschwamm an der Luft bis die weisse metallische Farbe, durch die oberflächliche Bildung einer Palladiumoxydulschicht, schwarz geworden, so absorbirt es Wasserstoff sehr energisch schon bei gew. Temperatur unter theilweiser Oxydation zu Wasser.

Bringt man Palladiumblech oder -Schwamm in die Flamme einer Spirituslampe, so beschlägt es mit Russ; es beruht dies darauf, dass Palladium den Kohlenwasserstoffverbindungen der Flamme Wasserstoff entzieht, wodurch Kohlenstoff frei wird.

Das Palladium bildet zwei Reihen von Verbindungen: die Oxydulverbindungen PdX_2 und die Oxydverbindungen PdX_4. Die erstern sind gut charakterisirt und zeichnen sich durch Beständigkeit aus.

Palladiumchlorür $PdCl_2$ hinterbleibt beim Verdampfen der Lösung von Palladium in Königswasser als eine braune Masse, die an der Luft zerfliesst. Mit den Chloriden der Alkalimetalle bildet es leicht lösliche, krystallinische Doppelsalze, z. B. $PdCl_2.2KCl$.

Palladiumjodür PdJ_2 wird aus den Lösungen der Oxydulsalze durch Jodkalium als schwarzer, in Wasser ganz unlöslicher Niederschlag gefällt.

Palladiumoxydul PdO hinterbleibt beim vorsichtigen Erhitzen des Nitrates als schwarzes Pulver, das sich in Säuren nur schwierig löst. Beim Glühen verliert es Sauerstoff und bildet Palladiumsuboxyd Pd_2O.

Durch Auflösen von Palladium in Schwefelsäure oder Salpetersäure erhält man die entsprechenden Salze. Das Sulfat $SO_4Pd + 2H_2O$ bildet braune Krystalle, die in Wasser leicht löslich sind; durch viel Wasser wird es zersetzt.

Palladiumchlorid $PdCl_4$ bildet sich beim Auflösen von Palladium in Königswasser, zersetzt sich aber beim Verdampfen der Lösung in $PdCl_2$ und Cl_2. Fügt man zu der Lösung Chlorkalium oder Chlorammonium, so krystallisiren schwerlösliche rothe Doppelchloride, die den entsprechenden Doppelchloriden des Platins ganz ähnlich sind.

Platin.

$Pt = 194{,}3$*).

Die Abscheidung des Platins aus dem Platinerz ist Seite 462 beschrieben worden. Das metallische Platin besitzt eine graulich weisse Farbe und das specif. Gewicht 21,4. Es ist sehr zähe und geschmeidig und lässt sich in sehr dünnen Draht ausziehen und zu Blech walzen. In starker Hitze erweicht es ohne zu schmelzen und lässt sich dann leicht schweissen; im Knallgasgebläse schmilzt es (gegen 1770^0 — Violle) und ist etwas flüchtig. Beim Schmelzen absorbirt Platin Sauerstoff, welchen es beim Erkalten wieder entweichen lässt (ähnlich verhält sich das Silber).

*) Das Atomgewicht des Platins wurde bis vor Kurzem zu 196,7 angenommen, während es nach dem periodischen System kleiner sein musste, als das des Goldes (196,2); dieser theoretische Schluss ist durch die neueste Atomgewichtsbestimmung des Platins bestätigt worden.

Auch bei gewöhnlicher Temperatur condensirt das Platin auf seiner Oberfläche Sauerstoff, namentlich in fein zertheiltem Zustande als Platinmohr und Platinschwamm. Ersteres wird als sehr feines, schwarzes Pulver erhalten, wenn man zu der Lösung von Platinchlorid reducirende Substanzen, wie Zink, hinzufügt oder wenn man die Lösung mit Zucker und Natriumcarbonat kocht; es absorbirt bis zu 250 Volumen Sauerstoff. Der Platinschwamm hinterbleibt als sehr poröser Schwamm beim Glühen von $PtCl_4.2NH_4Cl$. Auf der Eigenschaft des Platins, Sauerstoff zu condensiren, beruht, wie wir gesehen haben, die Einleitung verschiedener Reactionen: so entzündet sich Wasserstoff an der Luft, wenn man ihn auf Platinschwamm leitet (S. 36); Schwefeldioxyd verbindet sich bei 100^0 mit Sauerstoff zu Schwefeltrioxyd. In der Rothgluth gestattet das Platin dem Wasserstoff freien Durchgang, während es für Sauerstoff und andere Gase nicht durchdringlich ist (v. S. 93).

Durch Säuren wird Platin nicht angegriffen; es löst sich nur in freies Chlor entwickelnden Flüssigkeiten, wie Königswasser. In Folge dieser Widerstandsfähigkeit gegen Säuren, ferner seiner Unveränderlichkeit beim Glühen und seiner Schwerschmelzbarkeit wegen, dient das Platin als unersetzbares Material zur Anfertigung chemischer Tiegel, Schalen, von Draht und dergl. Die Anwesenheit von Iridium, welches meistens im gewöhnlichen Platin enthalten ist, erhöht noch seine Beständigkeit.

Durch die Hydroxyde, Sulfide und Cyanide der Alkalimetalle wird das Platin in der Rothgluth stark angegriffen. Mit Phosphor, Arsen und mit vielen Schwermetallen, namentlich mit Blei, bildet das Platin leicht schmelzbare Legirungen; auch werden viele Schwermetalle aus ihren Salzen durch Platin reducirt. Es dürfen daher solche Substanzen nicht in Platintiegeln erhitzt werden.

Das Platin bildet, gleich dem Palladium, Oxydul- (PtX_2) und Oxydverbindungen (PtX_4); in ersteren ist es mehr basischer, in letzteren mehr säureartiger Natur.

Platinchlorid $PtCl_4$ entsteht beim Auflösen von Platin in Königswasser und hinterbleibt beim Verdampfen der Lösung als eine rothbraune, krystallinische Masse, die an der Luft leicht zerfliesst. Mit Chlorkalium und Chlorammonium bildet es charakteristische Doppelchloride, z. B. $PtCl_4.2KCl$, die in Wasser schwerlöslich sind und daher beim Vermengen der Lösungen sich sogleich ausscheiden, in Gestalt eines krystallinischen, gelben Pul-

vers. Das Ammoniumdoppelchlorid $PtCl_4.2NH_4Cl$ wird beim Glühen vollständig zersetzt und giebt dann den Platinschwamm.

Aehnliche unlösliche Doppelchloride bildet Platinchlorid auch mit den Chloriden von Rubidium, Caesium und Thallium, während das Natriumdoppelchlorid in Wasser leicht löslich ist. Bei 200⁰ zerfällt $PtCl_4$ in $PtCl_2$ und Cl_2.

Fügt man zu der Lösung von Platinchlorid Natronlauge und übersättigt dann mit Essigsäure, so scheidet sich ein rothbrauner Niederschlag von Platinhydroxyd $Pt(OH)_4$ aus. Dasselbe löst sich leicht in Säuren (mit Ausnahme von Essigsäure) unter Bildung von Salzen; die Sauerstoffsalze, wie $(SO_4)_2Pt$, sind sehr unbeständig. Das Platinhydroxyd besitzt aber auch einen säureartigen Charakter (Platinsäure), löst sich in Alkalien und bildet mit ihnen Salze. Dieselben entstehen auch beim Schmelzen von Platin mit Kalium- und Natriumhydroxyd. Das Baryumsalz $Pt\begin{cases}(OH)_2\\(O_2Ba\end{cases} + 3H_2O$ wird aus Platinchlorid durch Barytwasser, als gelber, krystallinischer Niederschlag gefällt. Der säureartigen Natur seines Hydroxydes nach nähert sich das Platin dem Golde. Leitet man durch die Lösung von Platinchlorid Schwefelwasserstoff, so wird Platindisulfid PtS_2 als schwarzer Niederschlag gefällt. Es löst sich in Schwefelalkalien unter Bildung von Sulfosalzen.

Platinchlorür $PtCl_2$ hinterbleibt beim Erhitzen von Platinchlorid auf 200⁰ als ein grünes, in Wasser unlösliches Pulver. Mit den Chloriden der Alkalimetalle bildet es leicht lösliche Doppelsalze, z. B. $PtCl_2.2NaCl$. Mit Kalilauge erwärmt geht es in das Hydroxyd $Pt(OH)_2$ über.

Cyanverbindungen. Aehnlich dem Eisen und Kobalt bildet das Platin (wie auch die anderen Platinmetalle) Doppelcyanide, die den Ferrocyanverbindungen (S. 453) entsprechen. Löst man Platinchlorür in Cyankaliumlösung, so krystallisirt beim Verdampfen der Lösung **Platincyankalium** $PtCy_4K_2 + 3H_2O$ in grossen Prismen, welche einen prachtvollen Dichroismus zeigen; im durchfallenden Licht sind sie gelb, im reflectirten blau. Es ist diese Verbindung als das Kaliumsalz der **Platincyanwasserstoffsäure** $PtCy_4H_2$ zu betrachten, welche aus ihren Salzen ausgeschieden, in goldgelben Nadeln krystallisirt. Ihre Salze mit den Schwermetallen werden durch doppelte Umsetzungen erhalten, und zeigen alle ein prachtvolles Farbenspiel.

Platinamidverbindungen. Aehnlich dem Kobalt bildet das Platin mit Ammoniak eine ganze Reihe von interessanten

Verbindungen, welche als Platin-haltige Basen und deren Salze zu betrachten sind. Dieselben sind nach folgenden empirischen Formeln zusammengesetzt:

$$Pt(NH_3)_2X_2 \quad Pt(NH_3)_2X_4 \quad Pt(NH_3)_4X_2 \quad Pt(NH_3)_4X_4$$

wo X verschiedene Säurereste oder Halogenatome bezeichnet. Dieselben werden durch Einwirkung von Ammoniak auf Platinchlorür erhalten. Durch Ersetzung der Säurereste durch Hydroxylgruppen entstehen aus ihnen Platin-haltige Basen, z. B. $Pt(NH_3)_4(OH)_2$, welche ihren chemischen Eigenschaften nach den Hydroxyden der Alkalimetalle ganz ähnlich sind. Aehnliche Aminverbindungen bilden auch die andern Platinmetalle. Die Natur und chemische Constitution dieser interessanten Verbindungen ist indessen noch nicht ganz aufgeklärt.

Die Spectralanalyse*).

Wir sahen, dass verschiedene Körper, wenn sie in eine nicht leuchtende Flamme eingeführt werden, derselben eine charakteristische Färbung ertheilen. So färben Natriumverbindungen die Flamme gelb, Kaliumverbindungen violett, Thalliumverbindungen grün etc. Auf der Zerlegung der so entwickelten Lichtstrahlen, wie überhaupt jeden Lichtes, durch das Prisma und der Betrachtung des so gewonnenen Spectrums beruht die im Jahre 1859 von Kirchhoff und Bunsen begründete Spectralanalyse, welche durch ihre wichtigen Anwendungen und ihre universelle Bedeutung eine der grössten wissenschaftlichen Errungenschaften aller Zeiten ausmacht.

Bekanntlich strahlt jeder zur Weissgluth erhitzte feste oder flüssige Körper (wie geschmolzenes Platin, ein im Knallgasgebläse erhitztes Kalkstück, die gewöhnliche Flamme, welche glühende Kohlentheilchen enthält) Lichtstrahlen jeder Brechbarkeit aus und giebt daher, wenn das Licht durch ein dreiseitiges Prisma gebrochen wird, ein continuirliches Spectrum, das alle Regenbogenfarben, vom Roth bis zum Violett aufweist. Glühende Gase und Dämpfe dagegen, deren Molecüle ungehinderte Schwingungen ausführen können, strahlen Licht von einer bestimmten

*) Eine eingehendere, kurze und anschauliche Darstellung der Spectralerscheinungen findet sich in Hermann W. Vogel's „Practische Spectralanalyse irdischer Stoffe", 1882.

Brechbarkeit aus und geben daher Spectra, welche aus einzelnen hellen Linien bestehen. So besteht das Spectrum der gelben Natriumflamme aus einer sehr hellen, gelben Linie, welche bei einiger Vergrösserung als aus zwei, sehr nahe bei einander liegenden Linien bestehend erkannt wird. Diese Reaction ist so empfindlich, das mittelst derselben noch $^1/_{3,000\cdot000}$ Milligramm Natrium aufgefunden werden kann. Das violette Kaliumlicht giebt ein Spectrum, das aus einer rothen und einer blauen Linie besteht. Das carmoisinrothe Strontiumlicht zeigt im Spectrum mehrere einzelne rothe und eine blaue Linie (vgl. die Spectraltafel). Jede dieser Linien entspricht einem ganz bestimmten Brechungscoefficienten und nimmt daher im Spectrum eine ganz bestimmte relative Stellung ein.

Werden in eine Flamme verschiedene färbende Körper eingeführt, so verdeckt gewöhnlich die intensivere Färbung die weniger helle; im Spectrum dagegen zeigt jede einzelne Substanz die ihr eigenen hellen Linien, welche entweder zugleich auftreten, oder nach einander — entsprechend der Flüchtigkeit der verschiedenen Substanzen.

Zur Beobachtung der Spectren dient im Laboratorium der Fig. 89 abgebildete Spectralapparat,

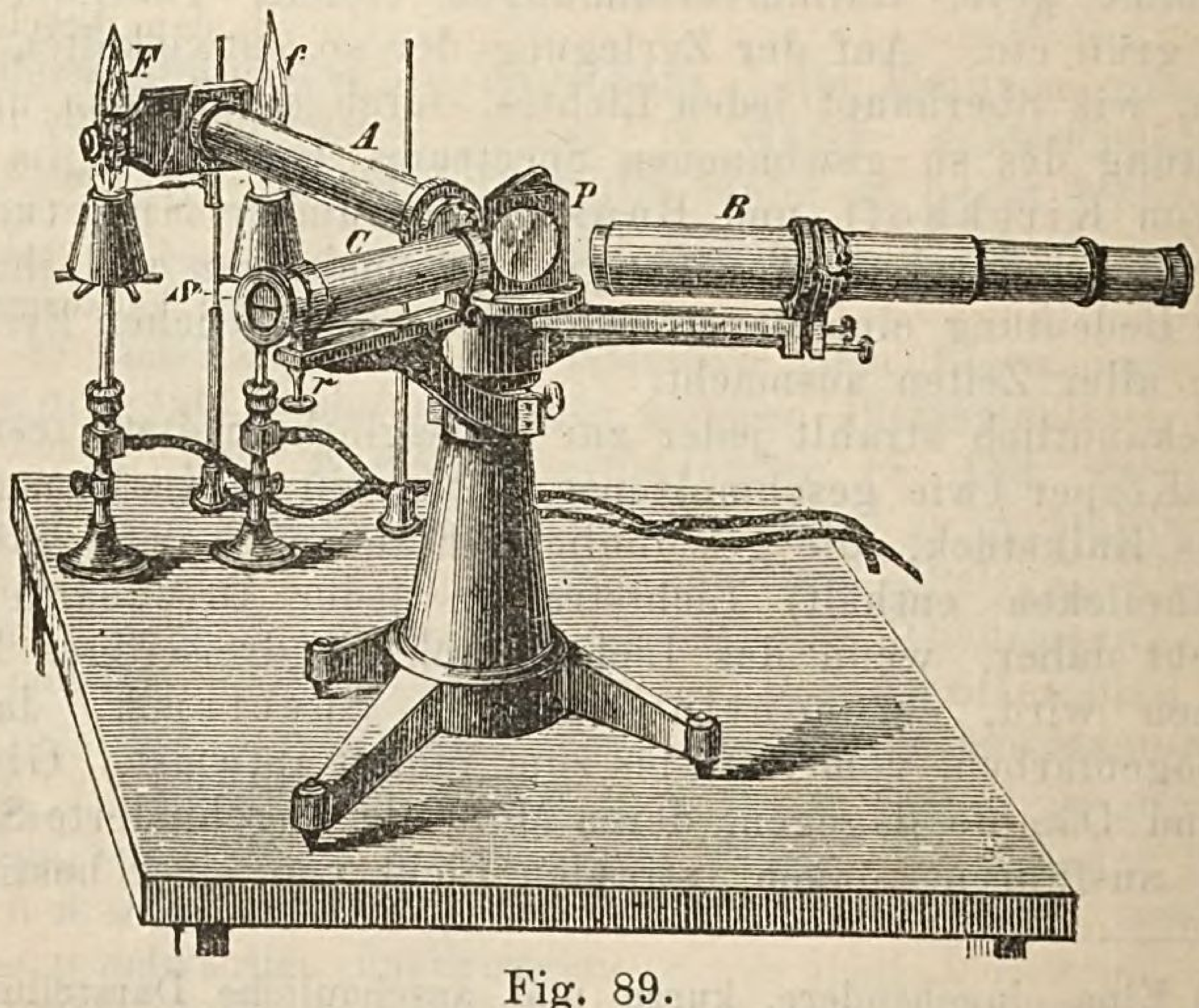


Fig. 89.

In der Mitte des Apparates befindet sich das Flintglasprisma *P*. Die Röhre *A* ist an ihrem äusseren Ende mit einer verstellbaren verticalen Spalte versehen, vor welche die zu untersuchende Lichtquelle gestellt wird. Die eintretenden Lichtstrahlen werden durch eine Sammellinse in der Röhre *A* auf das Prisma gelenkt und die gebrochenen Strahlen (das Spectrum) durch das Fernrohr *B* beobachtet. Um die relative Lage der Spectrallinien zu bestimmen, dient die Röhre *C*, welche an ihrem äusseren Ende eine durchsichtige horizontale Scala enthält. Stellt man vor die Scala eine leuchtende Flamme, so werden die Theilstriche derselben von der Prismafläche reflectirt und gelangen in das Fernrohr *B*. Man sieht daher im Fernrohr gleichzeitig das zu untersuchende Spectrum und die Theilstriche der Scala, und kann somit die relative Stellung der Spectrallinien leicht bestimmen. Um gleichzeitig zwei Spectra untersuchen und mit einander vergleichen zu können, wird vor der einen Hälfte (der untern und obern) der Spalte der Röhre *A* ein dreiseitiges, rechtwinkliges Glasprisma befestigt, welches die Strahlen einer seitlichen Lichtquelle (*f* auf Fig. 89) durch die Röhre *A* auf das Prisma *P* lenkt. Man sieht dann im Fernrohr gleichzeitig zwei horizontale Spectra, eines über dem andern, und dazwischen die hellen Theilstriche der Scala.

Einstellung des Spectroskops. Um in dem beschriebenen Apparate die Spectren zu beobachten, ist es nöthig dasselbe zuvor richtig einzustellen. Das Rohr A enthält ausser dem Spalt noch eine Linse (Collimatorlinse), welche dazu dient, um die vom Spalt ausgehenden Strahlenbündel parallel zu richten; der Spalt muss sich desshalb genau im Brennpunkte der Linse befinden. Man erreicht das am einfachsten auf folgende Weise. Das Fernrohr (B) wird herausgeschraubt und auf einen entfernten Gegenstand eingestellt, so dass es zur Aufnahme paralleler Strahlen geeignet wird; alsdann fügt man es wieder in das Stativ ein, visirt nach dem mit einer Kochsalzflamme erleuchteten Spalt und zieht letzteren so weit aus, bis er im Fernrohre völlig scharf erscheint. Um die Spectrallinien möglichst scharf zu sehen, muss der Spalt recht eng gestellt werden; für lichtschwache Linien muss man dagegen den Spalt etwas erweitern. Im Spectrum erscheinende horizontale schwarze Linien rühren von Staubtheilchen her, die am Spalte haften.

Die richtige Lage des Spaltrohrs zum Prisma ist gewöhnlich schon am Stative fixirt. Dieselbe muss eine solche sein, dass die gebrochenen Spectralstrahlen das Prisma möglichst symmetrisch, d. h. im Minimum ihrer Ablenkung passiren, da sonst das Spectrum weniger hell und (der ungleichen Brechbarkeit wegen) verzerrt erschiene. Der symmetrische Durchgang der Spectralstrahlen erfolgt nur dann am angenähertsten, wenn die mittleren grünen Strahlen symmetrisch das Prisma passiren.

Man muss daher dem Prisma zum Spaltrohr eine solche Lage geben, dass die mittleren grünen Strahlen (die Linie E des Sonnenspectrums) im Minimum der Ablenkung hindurchgehen. Alsdann braucht man nur das Fernrohr so zu stellen, dass die grünen Strahlen in der Mitte des Gesichtsfeldes liegen.

Die Bestimmung der Lage der Spectrallinien wird gewöhnlich vermittelst einer Scala ausgeführt (siehe oben), indem man dieselbe gewöhnlich (nach Bunsen) so einstellt, dass die gelbe Natriumlinie mit dem Theilstriche 50 der Scala zusammenfällt; alsdann liegt die rothe Kaliumlinie (α) bei 17, die violette Kaliumlinie β bei 152 (bei Apparaten von Desaga). Da aber die Brechung von der Dispersion der Strahlen von der Glassorte des Prismas abhängt, so sind die Skalenangaben verschiedener Apparate nicht direct vergleichbar. Man muss sie daher auf ein absolutes Maass zurückführen. Es geschieht das am bequemsten durch Reduction auf ein Sonnenspectrum, welches man mittelst des Vergleichungsprismas am Spaltrohr (S. 471) zugleich im Fernrohr sichtbar macht. Man bestimmt dann die dunklen Sonnenlinien, mit welchen die zu beobachtenden Flammenlinien zusammenfallen. Für genaue Bestimmungen bezeichnet man die Spectrallinien in Wellenlängen nach Milliontel Millimeter.

Der oben beschriebene Spectralapparat ist der gewöhnlich in chemischen Laboratorien gebrauchte. Ausserdem existiren noch verschiedene andere Apparate, die speciellen Zwecken accommodirt sind, — so zu Untersuchungen unter dem Mikroskop, zur Beobachtung der Sonne und der Sterne. Zu genauen Beobachtungen, um recht detaillirte, breite Spectra zu erhalten, lässt man das Licht durch mehrere (3—9) Prismen hindurchgehen, welche aus Hohlgläsern bestehen, die mit das Licht stark brechendem Schwefelkohlenstoff gefüllt sind. Anstatt der Prismenspectren wendet man in manchen Fällen vortheilhaft Diffractionsspectra an.

Sehr zweckmässig für Laboratoriumszwecke sind die geradlinigen Spectroskope (*à vision directe*), mittelst derer die Spectra, ohne Ablenkung in der Richtung gesehen werden, in welcher die leuchtenden Gegenstände sich wirklich befinden. Man erzielt das durch Combination mehrerer Prismen aus Crown- und Flintglas, wodurch Dispersion unter gleichzeitiger Aufhebung der Ablenkung erreicht wird.

Um die Spectra der Metalle beobachten zu können, genügt es in manchen Fällen, so bei den Alkalien und Erdalkalimetallen, flüchtige Salze derselben in die nicht leuchtende Spiritus- oder Gasflamme einzuführen. Hierbei findet meistens eine Reduction des Metalles statt und erhält man die Spectra der freien Metalle selbst. So wird z. B. das Chlornatrium in der Flamme anfangs in HCl und NaOH zersetzt, welches dann durch den Kohlenstoff der glühenden Gase zu metallischem Natrium reducirt wird, das die Flamme gelb färbt. Die schwer zersetzbaren Verbindungen (wie die Baryumsalze) geben häufig selbstständige Spectra, welche

von den Spectren der freien Metalle verschieden sind; sehr deutlich lässt sich dies bei den Kupferverbindungen wahrnehmen.

Die meisten Metalle jedoch erfordern, um in Dampf verwandelt zu werden, weit höhere Temperaturen, als die der Gasflamme. Um solche Metalle verdampfen und ihre Spectra beobachten zu können, lässt man electrische Funken zwischen Electroden überspringen, die aus diesen Metallen verfertigt sind; hierbei werden Spuren derselben glühend und verflüchtigt. Auf diese Weise können alle Metalle, selbst die am wenigsten flüchtigen, wie Gold, Eisen, Platin, untersucht werden. Die Spectra dieser Metalle sind meist sehr complicirt und zeigen eine grosse Anzahl einzelner Linien. So sind für das Eisen über 450 Linien festgesetzt worden.

Anstatt die Electroden aus den zu untersuchenden Metallen zu verfertigen, kann man auch nach Bunsen (Poggend. Ann. 155) Kohlenspitzen anwenden, die man mit Metallsalzlösungen tränkt. Zur Erzeugung des electrischen Funkens dient ein Ruhmkorf'scher Inductionsapparat mit einer Tauchbatterie von 4 Elementen und eingeschalteter Leydener Flasche. Solche Funkenspectra unterscheiden sich häufig von den in der Gasflamme erzielten Flammenspectren.

Ein eigenthümliches, sehr einfaches und practisches Verfahren zur Erzeugung von Funkenspectren rührt von Lecoq de Boisbaudran her (Spectres lumineux. Paris 1874). Er lässt den Inductionsfunken in die zu untersuchende Salzlösung einschlagen. Dieselbe befindet sich in einem kleinen Reagenzröhrchen, in dessen Boden ein Platindraht eingeschmolzen ist. Ueber der Oberfläche der Flüssigkeit befindet sich als zweite Electrode ein Platindraht, der mit dem positiven Pol der Inductionsspirale verbunden ist. Mittelst dieser Methode lassen sich leicht die Spectren aller Metalle erhalten, und wurde so von Lecoq de Boisbaudran das Gallium entdeckt.

Auch die Spectra der elementaren Gase können in der Weise erhalten werden, dass man durch dieselben electrische Funken durchleitet, wobei die Funken verschieden gefärbt werden. So leuchtet Wasserstoff mit rothem Licht und zeigt im Spectrum eine hellrothe, eine blaue und eine grüne Linie. Stickstoff leuchtet mit violettem Licht und gibt ein aus vielen Linien bestehendes Spectrum, unter denen besonders die violetten hervortreten. Bequemer lassen sich die Spectra der Gase vermittelst der Geissler'schen Röhren beobachten, welche mit sehr verdünnten Gasen gefüllt sind, und durch die man den Inductionsstrom leitet.

Nach diesen Methoden kann man nun sehr leicht die einzelnen chemischen Elemente charakterisiren und selbst in Spuren auffinden. Vermittelst derselben sind seit dem Jahre 1860 ver-

schiedene neue chemische Elemente, wie Caesium, Rubidium, Thallium, Indium, Gallium, Scandium und einige andere, die noch nicht genauer untersucht sind, entdeckt worden.

Ausser den eben beschriebenen directen, hellen Spectren giebt es noch dunkle Absorptionsspectra. Lässt man weisses, ein ununterbrochenes Spectrum gebendes Licht durch verschiedene durchsichtige Körper durchgehen, so absorbiren diese Körper Strahlen bestimmter Brechbarkeit, während sie alle übrigen hindurchlassen. Man erblickt daher im Spectroskop das Regenbogenspectrum durch dunkle Linien oder Streifen unterbrochen. So absorbiren die Lösungen von Didym- und Erbiumsalzen bestimmte Strahlen und bilden im Spectrum entsprechende dunkle Linien. Aehnlich verhalten sich auch Gase. Weisses Licht, das durch eine weite Luftschicht durchgegangen, zeigt im Spectrum mehrere dunkle Linien, die dem Stickstoff, Sauerstoff und den Wasserdämpfen eigenthümlich sind. In bedeutend höherem Grade aber ist diese Absorptionsfähigkeit allen glühenden Gasen oder Dämpfen eigen. Leitet man weisses, ein continuirliches Spectrum gebendes Licht, wie das Drummond'sche Kalklicht, durch die gelbe Natriumflamme (also durch glühende Natriumdämpfe), so erscheint in dem Regenbogenspectrum des weissen Lichtes eine dunkle Linie, welche ihrer Stellung nach genau der gelben Natriumlinie entspricht; die helle Natriumlinie erscheint somit in eine dunkle Linie verwandelt. Leitet man weisses Licht durch eine Kaliumflamme, so erscheinen im Spectrum zwei dunkle Linien, welche der rothen und der blauen Linie des Kaliumspectrums entsprechen. Man nennt solche Spectra umgekehrte Spectra der entsprechenden Metalle. Man vermag auf diese Weise die umgekehrten Spectra aller Elemente zu erhalten, welche genau den directen hellen Spectren derselben entsprechen. Der Grund dieser Erscheinungen liegt in dem von Kirchhoff deductiv aus der Undulationstheorie des Lichtes entwickelten Satze: „das Verhältniss zwischen dem Emissionsvermögen und dem Absorptionsvermögen ist für alle Körper bei derselben Temperatur dasselbe.“ Danach absorbiren glühende Gase nur Strahlen eben der Brechbarkeit, welche sie aussenden. Lässt man z. B. durch die gelbe Natriumflamme helles, weisses Licht durchgehen, so werden die gelben Strahlen desselben absorbirt und zurückgehalten, während alle übrigen Strahlen fast ungeschwächt durch die Natriumflamme hindurchgehen. Es werden daher in dem Regenbogenspectrum des weissen Lichtes die gelben Strahlen bestimmter Brechbarkeit fehlen; wenn nun die anderen gebrochenen

Strahlen des weissen Lichtes heller sind, als die gelben Strahlen, welche von der Natriumflamme ausgehen, so wird die gelbe Natriumlinie relativ dunkel erscheinen — sie wird also als dunkle Linie auftreten.

Diese Erscheinungen haben der Spectralanalyse ein neues, weites Gebiet eröffnet, indem sie derselben die Erforschung der chemischen Natur der Sonne und der anderen Weltkörper zugänglich machten.

Bekanntlich ist das helle Regenbogenspectrum der Sonne von einer Menge dunkler Linien durchschnitten, welche nach ihrem Entdecker die Frauenhofer'schen Linien genannt werden. Die Erklärung dieser Linien ergiebt sich nach dem Vorhergehenden sehr einfach, wie von Kirchhoff gezeigt worden, aus folgender Hypothese über die Natur der Sonne. Die Sonne besteht aus einem festen oder flüssigen leuchtenden Kern, der von einer Atmosphäre von glühenden Gasen und Dämpfen umgeben ist. Alsdann muss das ununterbrochene Spectrum des glühenden Kernes von den dunklen Linien der umgekehrten Spectren derjenigen Gase und Dämpfe durchschnitten sein, welche sich in der Sonnenatmosphäre befinden. Eine genaue Vergleichung der Frauenhofer'schen Linien mit den Spectrallinien der verschiedenen Elemente hat ergeben, dass sich in der Sonnenatmosphäre hauptsächlich Eisen, Natrium, Magnesium, Calcium, Chrom, Nickel, Barium, Kupfer, Zink und Wasserstoff befinden. So sind für alle 450 Linien des Eisenspectrums die entsprechenden dunklen Linien im Sonnenspectrum gefunden worden. Die Schlussfolgerung über die chemische Constitution der Sonne besitzt daher einen eben solchen, ja einen noch höheren Grad von Wahrscheinlichkeit, als sie vielen anderen Erkenntnissschlüssen eigen ist.

Die Untersuchung des Sonnenspectrums hat noch viele andere, auf der Sonnenoberfläche stattfindende Vorgänge aufgeklärt und dadurch eine ganze Sonnenmeteorologie begründet. Auch alle übrigen bis jetzt untersuchten Fixsterne haben eine ähnliche Constitution wie die Sonne. Dieselben geben Regenbogenspectra, welche von dunklen Linien durchschnitten sind; sie bestehen daher aus glühenden Kernen, welche von Dampfatmosphären umgeben sind. Dagegen zeigen die Spectra einiger Nebelflecke nur helle Linien; dieselben bestehen also aus noch nicht condensirten, glühenden Dampfmassen.

Periodicität der Spectrallinien. Wie alle anderen Eigenschaften der Elemente und ihrer Verbindungen sich als periodische Funktionen der Atomgewichte erweisen, so ist ein gleiches auch in Betreff der Spectralerscheinungen zu erwarten. Bis jetzt treten jedoch nur wenige solcher Gesetzmässigkeiten hervor. Die meisten Elemente, namentlich die Metalloide und die schwer flüchtigen Metalle, geben sehr complicirte Spectren, die zudem mit der Temperatur häufig variiren, so dass für einige derselben Spectren 1ter, 2ter etc. Ordnung unterschieden werden. Es scheint aber, dass nicht alle Spectrallinien von gleicher Bedeutung sind, da es in mehreren Fällen gelungen ist, die verschiedenen Linien eines Spectrums auf einzelne Grundlinien zu beziehen, deren Verhältniss zu einander dem der Obertöne zu Grundtönen vergleichbar ist. So können die 4 Linien des Wasserstoffspectrums als Obertöne einer einzigen Welle aufgefasst werden. Es werden daher bei der Vergleichung der Spectren nur einzelne Linien zu berücksichtigen sein. Es zeigt sich dies deutlich bei den zu den homologen Gruppen gehörenden leichtflüchtigen Metallen: K Rb Cs, Ca Sr Ba, Ga Jn Tl, deren im violetten Theile des Spectrums gelegene Linien mit Erhöhung der Atomgewichte mehr nach dem rothen Ende rücken; mit dem Wachsen der Atomgewichte oder Atomvolumina werden die Wellenlängen (in Milliontel Millimeter) successive grösser;

K	39	Wellenlg.	404	Ca	40	Wellenlg.	422
Rb	83	„	420,421	Sr	87	„	461
Cs	132	„	456,459	Ba	138	„	525,550

Ga	69	Wellenlg.	403,417
Jn	113	„	410,450
Tl	209	„	535.

Es sind diese Beziehungen auf der Spectraltafel durch die Zusammenstellung der Spectren zur Anschauung gebracht.

Eine ähnliche Verschiebung der Spectrallinien zeigt sich auch bei den zu denselben Perioden gehörenden heterologen Elementen: KCa, RbSr, BaCs, so dass ein Schluss auf die Spectren der folgenden Elemente möglich erscheint. In der That zeigt das auf Calcium folgende Element Scandium (45) intensive violette Linien von der Wellenlänge 425—440.

Nachtrag.

Wie Seite 266 angeführt, wurde das Gesetz der Periodicität von D. Mendelejeff und Lothar Meyer fast gleichzeitig im Jahre 1869 erschlossen. Es muss jedoch hervorgehoben werden, dass ganz ähnliche Ideen schon 1864 und 1865 von John A. B. Newlands veröffentlicht worden sind, — wie das deutlich aus der nachstehenden Tabelle der chemischen Elemente ersichtlich ist, welche Newlands 1865 in den „Chemical News“ publicirt hat:

	No.		No.		No.		No.		No.		No.		No.		No.
H	1	Fl	8	Cl	15	Co,Ni	22	Br	29	Pd	36	J	43	Pt	50
Li	2	Na	9	K	16	Cu	23	Rb	30	Ag	37	Cs	44	Os	51
Be	3	Mg	10	Ca	17	Zn	24	Sr	31	Cd	38	Ba	45	Hg	52
Bo	4	Al	11	Cr	18	Y	25	Ce	32	Ur	39	Ta	46	Tl	53
C	5	Si	12	Ti	19	Jn	26	Zr	33	Sn	40	W	47	Pb	54
N	6	P	13	Mn	20	As	27	Di	34	Sb	41	Nb	48	Bi	55
O	7	S	14	Fe	21	Se	28	Ro,Ru	35	Te	42	Au	49	Th	56

Die horizontalen Reihen umfassen die zu denselben Gruppen gehörenden analogen Elemente. Hierbei weist Newlands darauf hin, dass die analogen Elemente durch je 7 oder ein Multiplum von 7 Gliedern von einander getrennt sind — dass z. B. in der Gruppe des Stickstoffs nach 7 Gliedern der Phosphor, nach 14 Gliedern das Arsen folgt. Er vergleicht diese den Atomgewichten entsprechende Wiederkehr von analogen Elementen mit den Octaven in der Musik und bezeichnet diese Beziehungen als das *Gesetz der Octaven* (s. „On the discovery of the periodic law by John A. B. Newlands 1884).

Berichtigungen.

Seite	16	Zeile	6 v. o.	nach	dann		lies	meist
„	92	„	17 v. o.	statt	MéO	„		Mé$_2$O.
„	182	„	1 v. o.	„	C=H$_3$	„		C≡H$_3$.
„	247	„	3 v. o.	„	N(OH)$_3$	„		NO(OH)$_3$.

Bildungswärmen der wichtigsten Metallverbindungen

nach J. Thomsen.

im gewöhnlichen Aggregatzustande (Colonnen a) und in verdünnter wässeriger Lösung (Colonnen b).

	a	b		a	b		a	b		a	b		a	b		a	b		a	b
KCl	105,6	101,2	KBr	95,3	90,2	KJ	80,1	75,0	KOH	103,9	116,4	KSH	(64)	65,1	K_2SO_4	344,5	337,2	KNO_3	119,4	111,4
NaCl	97,6	96,5	NaBr	85,7	85,6	NaJ	69,1	70,3	NaOH	102,0	111,8	NaSH	(55)	60,4	Na_2SO_4	328,5	329,0	$NaNO_3$	111,2	106,2
LiCl	93,8	102,2	LiBr	—	91,3	LiJ	—	76,1	LiOH	—	117,4	LiSH	—	66,0	Li_2SO_4	334,1	340,1	$LiNO_3$	111,6	112,2
$BaCl_2$	194,2	196,3	$BaBr_2$	169,4	174,4	BaJ_2	—	144,0	BaO_2H_2	216,3	226,6	BaS_2H_2	—	124,1	$BaSO_4$	337,5	—	BaN_2O_6	225,7	216,3
$SrCl_2$	184,5	195,3	$SrBr_2$	157,7	173,8	SrJ_2	—	143,3	SrO_2H_2	216,4	226,1	SrS_2H_2	—	123,6	$SrSO_4$	320,8	—	SrN_2O_6	219,8	215,2
$CaCl_2$	170,2	187,6	$CaBr_2$	141,2	165,7	CaJ_2	107,6	135,3	CaO_2H_2	214,7	217,8	CaS_2H_2	—	115,3	$CaSO_4$	319,9	—	CaN_2O_6	203,2	207,1
$MgCl_2$	151,0	186,9	$MgBr_2$	—	165,0	MgJ_2	—	134,6	MgO_2H_2	217,2	—	MgS_2H_2	—	114,8	$MgSO_4$	302,2	323,0	MgN_2O_6	—	206,3
$MnCl_2$	111,9	128,0	$MnBr_2$	—	105,1	MnJ_2	—	75,7	AlO_3H_3	296,9	—	MnS, nH_2O	46,3	—	$Al_2S_3O_{12}$	—	878,9	MnN_2O_6	—	147,5
$AlCl_3$	160,9	237,7	$AlBr_3$	129,6	204,9	AlJ_3	70,3	159,3	MnO, H_2O	94,7	—	ZnS, nH_2O	41,5	—	$MnSO_4$	249,8	263,5	ZnN_2O_6	—	132,3
$ZnCl_2$	97,2	112,8	$ZnBr_2$	75,9	90,9	ZnJ_2	49,2	60,5	ZnO, H_2O	82,6	—	CdS, nH_2O	33,9	—	$ZnSO_4$	230,0	248,4	CdN_2O_6	—	115,8
$CdCl_2$	93,2	96,2	$CdBr_2$	73,9	74,3	CdJ_2	44,9	43,9	**H_2O** flüssig	68,3		FeS, nH_2O	23,7	—	$CdSO_4$	221,1	231,8	FeN_2O_6	—	119,5
$FeCl_2$	82,0	99,9	$FeBr_2$	—	78,0	FeJ_2	—	47,6	FeO, H_2O	68,2	—	CoS, nH_2O	21,7	—	$FeSO_4$	—	235,6	CoN_2O_6	—	114,3
$CoCl_2$	76,4	94,8	$CoBr_2$	—	72,9	CoJ_2	—	42,5	Fe_2O_3, $3H_2O$	191,1	—	NiS, nH_2O	19,3	—	$CoSO_4$	—	230,4	NiN_2O_6	—	113,2
$NiCl_2$	74,0	93,7	$NiBr_2$	—	71,8	NiJ_2	—	41,4	CdO, H_2O	65,6	—	Tl_2S	21,6	—	$NiSO_4$	—	229,3	**HNO_3**		49,1
$FeCl_3$	96,0	127,7	$FeBr_3$	—	—	—	—	—	CoO, H_2O	63,4	—	PbS	20,4	—	Tl_2SO_4	221,0	212,7	PbN_2O_6	105,5	97,9
$SnCl_2$	80,8	81,1	$SnBr_2$	—	—	SnJ_2	—	—	NiO, H_2O	60,8	—	CuS	10,0	—	$PbSO_4$	216,2	—	$TlNO_3$	58,1	48,1
HCl	—	39,3	TlBr	41,4	—	TlJ	30,1	—	SnO, H_2O	68,1	—	Cu_2S	20,2	—	**H_2SO_4**	—	210,7	**HNO_3**	41,5	
$SnCl_4$	127,2	157,0	**HBr**	—	28,3	PbJ_2	39,6	—	SnO_2, H_2O	133,5	—	HgS	16,8	—	**H_2SO_4**	192,9	—	CuN_2O_6	—	82,2
TlCl	48,5	38,4	$PbBr_2$	64,4	54,4	HgJ_2	34,3	—	**H_2O** dampf	58,0		Ag_2S	5,0	—	$CuSO_4$	182,5	198,3	$HgNO_3$	—	38,9
$PbCl_2$	82,7	75,9	HgBr	34,1	—	HgJ	24,2	—	PbO	50,3	—	**H_2S**	4,5	9,2	Ag_2SO_4	167,2	162,7	HgN_2O_6	—	67,1
HgCl	41,2	—	$HgBr_2$	50,5	—	CuJ	16,2	—	As_2O_3	154,6	147,0							$AgNO_3$	28,7	23,3
$HgCl_2$	63,1	59,8	CuBr	24,9	—	CuJ_2	—	—	Tl_2O	42,2	39,2	K_2S	(102,4)	113,2	K_2CO_3	279,5	286,0			
CuCl	32,8	—	$CuBr_2$	32,5	20,4	AgJ	13,8	—	HgO	30,6	—	Na_2S	(88,4)	103,9	Na_2CO_3	271,0	276,5			
$CuCl_2$	51,6	62,7	$SbBr_3$	—	—	**HJ**	—	13,1	Hg_2O	42,2	—	Li_2S	—	115,2	$BaCO_3$	281,3				
$SbCl_3$	91,4	—	AgBr	27,7	—	TlJ	—	10,5	CuO	37,1	—	BaS	(99,0)	107,1	$SrCO_3$	279,6				
$BiCl_3$	90,6	—	$TlBr_3$	—	56,1	AsJ_3	12,6	—	Cu_2O	40,8	—	SrS	(99,2)	106,6	$CaCO_3$	269,2				
AgCl	29,3	—	$AsBr_3$	47,1	—	AuJ	—5,5	—	Tl_2O_3, $3H_2O$	86,0	—	CaS	(92,0)	98,3	$MnCO_3$	209,2				
$AsCl_3$	71,4	—	**HBr**	8,4	—	**HJ**	—6,0	—	PdO, H_2O	22,7	—	MgS	(79,6)	(110)	$CdCO_3$	179,9				
$TiCl_3$	—	89,0	AuBr	—0,1	—	PtJ_2	—	—	Ag_2O	5,9	—	Al_2S_3	(124,4)	—	$PbCO_3$	168,2				
HCl	22,0	—	$AuBr_3$	8,8	5,0				Au_2O_3, $3H_2O$	—13,2	—				Ag_2CO_3	121,3				
AuCl	5,8	—	$PtBr_2$	—	—															
$AuCl_3$	22,8	27,2							Li_2O	—	166,5									
$PtCl_2$	—	—							K_2O	(99,1)	164,5									
									Na_2O	(100,2)	155,2									
									BaO	130,4	158,2									
									SrO	130,9	157,7									
									CaO	131,7	149,4									
									MgO	149,0	—									
									Al_2O_3	388,6	—									

Alphabetisches Register.

A.

Absorptiometer 124.
Acetylen 163.
Achat 259.
Activer Sauerstoff 81.
Aequivalentgewichte 181, 295.
Aequivalenz 181, 296.
„ der Kräfte 8.
Aethan 161.
Aethylen 162.
Aethylwasserstoff 161.
Aetzkali 306.
Aetznatron 316.
Affinität, chemische 9, 60.
Alabaster 337.
Alaune 396, 397.
„ cubischer 396.
„ römischer 397.
Alaunerde = Thonerde.
Alaunschiefer 397.
Alaunstein 397.
Albit 397.
Algarothpulver 155.
Alkalien 301.
Alkalimetalle 300.
Alkalische Erden 332.
Allotropie 84, 107.
Alumen 396.
Aluminate 394.
Aluminit 396.
Aluminium 388, 390.
Aluminiumbronze 390.
„ -carbonate 395.
„ -chlorid 391.
„ -oxyd 392.
„ -sulfat 395.
Alunit = Alaunstein.
Amalgamation des Silbers 377.
Amalgame 286, 360.
Amidverbindungen 212, 238.
Ammoniak 129.
„ Bildungswärme des 134.
Ammoniaksodaprocess 323.
Ammonium 133, 327.
Ammoniumamalgam 327.
Ammoniumsalze 133, 328.
Anatas 261.
Anhydride der Säuren 188, 209, 217.
Anhydrit 337.
Anhydrosäuren 209, 232.
Anthracit 159.
Antichlor 321.
Antimon 153, 156.
Antimonbutter 153.
Antimonchloride 155.
Antimonoxyd 242.
Antimonsäure 243.
Antimonsulfide 244.
Antimonwasserstoff 154.
Antimonyl 243.
Apatit 328.
Apparat von Carré 131.
„ „ Döbereiner 36.
„ „ Marsch 151.
Argentan 376, 460.
Arragonit 329.
Arsen 148, 156.
Arsenchlorür 152.
Arseniate 240.
Arsenige Säure 239.

Arsenigsäureanhydrid 238.
Arsenik 238.
Arsenikblüthe 148.
Arsenikkies 148.
Arsenite 239.
Arsensäure 239.
Arsenspiegel 150.
Arsensulfide 240.
Arsenwasserstoff 149.
Asbest 351.
Athmungsprocess 251.
Atmosphäre 121, 128.
Atome 64, 72, 176, 272.
Atomgewichte 9, 75, 177, 272.
„ thermische 283.
Atomigkeit, s. Werthigkeit.
Atomverbindungen 185.
Atomvolume 277.
Atomwärme 279.
Augite 351.
Aurate 387.
Auripigment 240.
Avogadro, Gesetz v. 73.
Azote 122.

B.

Baryt 343.
Baryum 332, 342.
Baryumhyperoxyd 343.
Baryumsulfat 344.
Barytwasser 343.
Basen 51, 80.
Basicität der Säuren 189, 231.
Bauxit 393.
Bergkrystall 257.
Berliner Blau 455.
Beryll 352.
Beryllium 351.
Bessemerstahl 446.
Bismuthum, s. Wismuth.
Bittersalz 349.
Bitterwasser 89.
Blanc fixe, s. Permanentweiss.
Blausäure 257.
Bleichen 43, 199.
Bleichkalk 336.
Bleichsalze 191.
Blei 412, 406.
Bleibaum 413.
Bleiglätte 414.
Bleiglanz 416.
Bleiglas 340.
Bleihyperoxyd 414.
Bleikammerkrystalle 206, 225.
Bleisäure 415.
Bleivitriol 415.
Bleiweiss 416.
Blutlaugensalz, gelbes 454.
„ rothes 455.
Bor 262.
Boracit 263.
Borax 265, 325.
Borchlorid 264.
Borfluorwasserstoff 264.
Borsäure 264.
Borstickstoff 265.
Borwasserstoff 263.
Brauneisenstein 451.
Braunit 337.
Braunkohle 159.
Braunstein 438.
Britanniametall 408.
Brookit 261.
Brom 43, 47.
Bromhydrat 44.
Bromsäure 193.
Bromwasserstoff 53, 58.
Bronze 376.

C.

Cadmium 345, 355.
Caesium 302, 314.
Calcedon 259.
Calcium 333.
Calciumcarbonat 329.
Calciumoxyd 333.
Calciumsulfat 337.
Calciumsulfide 341.
Calomel 361.
Calorie 59, 87.
Caput mortuum 210, 451.
Carbonate 252.
Carnallit 307.
Carré's Apparat 131.
Cassius Purpur 387.

Cement 334.
Cementstahl 446.
Cer 400.
Cerit 399.
Chalcedon 259.
Chamäleon, mineralisches 440.
Chemische Verwandtschaft 9.
„ Energie 8, 13.
„ Structur 183.
Chilisalpeter 324.
Chlor 39, 47.
Chloranhydride 211, 231, 237.
Chlorate 190.
Chlorchromsäure 428.
Chlorhydrat 42.
Chlorige Säure 191.
Chlorite 190.
Chlorjod 62.
Chlorkalk 336.
Chlorknallgas 42, 49.
Chlorkohlenstoffe 169.
Chloroform 169.
Chloroxyd 190.
Chlorphosphor 145.
Chlorsäure 192.
Chlorschwefel 113.
Chlorstickstoff 136.
Chlorsulfonsäure 211.
Chlorsulfuryl 200, 211.
Chlorthionyl 200, 212.
Chlorwasser 42.
Chlorwasserstoff 48.
Chlorwasserstoffsäure 50.
Chrom 420.
Chromalaun 423.
Chromate 424.
Chromeisenstein 420, 423.
Chromgelb 426.
Chromoxyd 422.
Chromoxychlorid 427.
Chromsäure 424.
Chromhyperoxyd 427.
Chromylchlorid 427.
Chrysoberyll 394.
Coak 159.
Coelestin 341.
Colcothar 210, 451.
Colloïde 258.
Constitutionswasser 349.
Crownglas 340.
Cupellation 378.
Cuprammoniumsalze 375.
Cupriverbindungen 371.
Cupromangan 376.
Cuproverbindungen 371.
Cyan 257.
Cyankalium 308.
Cyansilber 382.
Cyanwasserstoff 256.

D.

Dampfdichte, s. Gasdichte.
Davy's Sicherheitslampe 168.
Deacon-process 41.
Decipium 399.
Dialyse 258, 393.
Diamant 158.
Diaspor 393.
Dicyan 257.
Didym 400.
Diffusion der Gase 127.
Dischwefelsäure 209.
Dissociation 46, 92, 107, 207, 223, 305.
Dissociationstension 304.
Dithionsäure 214.
Döbereiner's Zündmaschine 36.
Dolomit 329, 350.
Doppelsalze 291.
Drummonds Kalklicht 80.
Dualistische Theorie 295.

E.

Edelmetalle 288.
Edelgalmei 353.
Eisen 441, 443.
Eisenalaun 452.
Eisenchlorid 452.
Eisenglanz 451.
Eisengruppe 443.
Eisenkies, s. Schwefelkies.
Eisenoxydulverbindungen 449.
Eisenoxydverbindungen 451.
Eisensäure 453.
Eisenvitriol 449.

Eismaschine von Carré 131.
Ekaaluminium 402.
Ekabor 399.
Electrolyse der Salze 294, 297.
Elemente 4, 9, 272.
Classification ders. 27, 276.
Elemente heterologe 267.
„ homologe 267.
Entstehungszustand 43, 74, 178.
Erbinerde 399.
Erbium 400.
Erdalkalimetalle 332.
Erdmetalle 390.
„ seltene 399.
Erze 353.
Eudiometer 124.
Euxenit 399.
Exsiccator 88.
Explosive Körper 16.

F.

Fahlerz 377.
Fayence 398.
Feldspath 397.
Ferricyanverbindungen 455.
Ferrocyanverbindungen 454.
Flamme 163.
„ Entleuchtung der 167.
„ Leuchtkraft der 165.
Flintglas 340.
Fluor 46.
Fluorjod 62.
Fluorphosphor 148.
Fluorwasserstoff 57.
Flusseisen 447.
Flusssäure 57.
Flussspath 335.
Flussstahl 447.
Frischprocess 446.

G.

Gadolinit 399.
Gahnit 394.
Gallium 401, 402.
Galliumgruppe 401.
Galmei 353.
Gase, Messen der 126.
Gase Diffusion der 127.
„ Kinetische Theorie der 68, 94.
„ kritische Temperatur der 37.
„ Verdichtung der 37.
Gasdichten 33, 67.
Gasvolume 68.
Gelbbleierz 429.
Gelbeisenstein 451.
Glanzkobalt 456.
Glas 340.
Glasur 398.
Glaubersalz 318.
Glimmer 397.
Glockenmetall 376.
Gloverthurm 205.
Glycium 352.
Gold 366, 384.
Goldpurpur 387.
Goldschwefel 244.
Goldsäure 387.
Granit 397.
Graphit 158.
Grauspiessglanzerz 244.
Greenokit 356.
Grubengas 160.
Guignet's Grün 422.
Gusseisen 444.
Gussstahl 446.
Gyps 337.

H.

Halogene 39, 47.
Halogenverbindungen 287.
Halogenwasserstoffe 48, 59.
Haloidsäuren 51.
Haloidsalze 52.
Hammerschlag 448.
Hartblei 413.
Hausmannit 437.
Hepar 314.
Hirschhornsalz 329.
Höllenstein 383.
Hornblende 351.
Hornsilber 381.
Hyacinth 262.
Hydrargillit 393.
Hydraulischer Mörtel 334.
Hydrate 80, 195, 288.

Hydrate der Säuren 195, 208, 274.
Hydriumsalze 292.
Hydrogenium 28, 36, 292.
Hydroschweflige Säure 201.
Hydroxyde 80, 273, 287.
Hydroxyl 105, 189.
Hydroxylamin 136.
Hyper, s. Ueber.
Hyperoxyde 289.
Hypochlorite 190.
Hypophosphite 232.
Hyposulfite 214.

I und J.

Indium 401, 403.
Iridium 464, 460.
Isländischer Spath 329.
Isomerie 84.
Isomorphismus 284, 346.
Jod 45, 47.
Jodate 194.
Jodphosphonium 147.
Jodphosphor 147.
Jodsäure 194.
Jodstickstoff 137.
Jodwasserstoff 54, 59.

K.

Kalilauge 307.
Kalisalpeter 310.
Kalium 301, 303.
Kaliumamid 314.
Kaliumhydroxyd 306.
Kaliumoxyde 306.
Kaliumsalze 307—314.
Kaliumsulfide 313.
Kalk 333, 334.
Kalkspath 329.
Kalkstein 329.
Kalkwasser 334.
Kammersäure 206.
Kanonenmetall 376.
Kaolin 397.
Karat 385.
Karnallit 349.
Katalytische Vorgänge 104.
Kelp 45, 321.
Kermes minerale 244.
Kesselstein 340.
Kienruss 159.
Kieselerde 257.
Kieselfluorwasserstoff 174.
Kieselsäure 257.
Kieselsinter 259.
Kieselsäureanhydrid 257.
Kieselzinkerz 355.
Kieserit 349.
Knallgas 79, 42.
Knallgold 387.
Knallsilber 379.
Kobalt 456, 441.
Kobaltaminverbindungen 458.
Kobaltcyanverbindungen 458.
Kobaltspeise 457.
Kobaltultramarin 457.
Kochsalz 317.
Königswasser 220.
Kohle 158.
Kohlendioxyd 247.
Kohlendisulfid 254.
Kohlendunst 254.
Kohlenoxychlorid 254.
Kohlenoxyd 252.
Kohlenoxysulfid 255.
Kohlensäure 247, 252.
Kohlensäureanhydrid 247.
Kohlenstoff 157.
Kohlenstoffchloride 169.
Kohlenwasserstoffe 160.
Korund 392.
Kreide 329.
Kritische Temperatur 37, 248.
Kritischer Druck 37, 249.
Kryolith 322, 399.
Krystallwasser 90.
Krystalloide 259.
Kupfer 370, 366.
Kupferglanz 373.
Kupferkies 370.
Kupferlasur 375.
Kupfernickel 458.
Kupferoxydsalze 373.
Kupferoxydulsalze 372.
Kupferstein 370.
Kupfervitriol 374.
Kupferwasserstoff 373.

L.

Lanthan 400.
Lapis s. Höllenstein.
Lapis lazuli 398.
Lasurstein 398.
Legirungen 285.
Lepidolith 315, 326.
Letternmetall 413.
Leucit 397.
Lithargyrum 414.
Lithium 300, 326.
Lösungen 89.
„ übersättigte 319.
Lösungswärme 90.
Luft 121, 128.
Luppe 446.
Lustgas 229.
Luteokobaltsalze 458.

M.

Magisterium Bismuthi 418.
Magnesia 348, 350.
Magnesit 350.
Magnesium 347.
Magnesiumgruppe 345.
Magneteisenstein 451.
Malachit 375.
Mangan 434.
Manganblende 436.
Manganhyperoxyd 438.
Manganit 437.
Manganite 439.
Mangansäure 440.
Manganate 440.
Manganspath 436.
Marienglas 337.
Marmor 329.
Marsh's Apparat 151.
Massicot 414.
Maximalvalenz 184.
Meerschaum 351.
Mennige 414.
Mercurammonium 364.
Mercuriverbindungen 363.
Mercuroverbindungen 361.
Messing 376.
Metaantimonsäure 243.
Metahydrate 288.
Metalle 4, 27, 277.
Metalloide 5, 27, 277.
Metalloxyde 312.
Metaphosphorsäure 235.
Metasäuren 217, 231, 247.
Metazinnsäure 411.
Methan 160.
„ Bildungswärme des 170.
Mineralwässer 89.
Mörtel 334.
Molecül 72, 176.
Molecüle der Elemente 46, 73, 85, 103, 107, 140, 360.
Moleculartheorie 67.
Moleculare Verbindungen 185.
Molybdän 419, 429.
Molybdänglanz 429.
Molybdänsäure 430.
Multiple Proportionen 66.
Musivgold 412.

N.

Natrium 315, 300.
Natriumcarbonat 321.
Natriumhydroxyd 316.
Natriumsulfat 318.
Natronlauge 316.
Natronsalpeter 324.
Neusilber 376, 460.
Nickel 458, 441.
Nickelglanz 459.
Niob 246.
Nitrate 218.
Nitrite 218.
Nitrose Säure 205, 225.
Nitrogenium 122.
Nitrosulfonsäure 224.
Nitrosylchlorid 221.
Nitrosylsäure 229.
Nitrosylschwefelsäure 224.
Nitrylchlorid 220.
Nordhäuser Vitriolöl 209.
Normale Säuren 217, 246.

O.

Olivin 351.
Oelbildendes Gas 162.

Opal 259.
Operment 240.
Organische Verbindungen 159.
Orthit 399.
Orthoklas 397.
Orthophosphorsäure 231.
Orthosäuren 217, 246.
Orthosalpetersäure 219.
Osmium 460, 463.
Oxydation 80, 167.
Oxyde, basische 80, 287.
„ säurebildende 80, 188.
„ salzbildende 273.
Oxygenium 80.
Ozon 81.

P.

Palladium 464, 460.
Palladiumwasserstoff 39, 465.
Passivität des Eisens 449.
Pattinsoniren 378.
Pechblende 432.
Pentathionsäure 214.
Periodicität der Bildungswärmen 274.
„ der Valenz 272.
„ der Spectrallinien 476.
Periodisches System 266.
Perjodate 195.
Permanentweiss 344.
Phlogiston 122.
Phosgen 254.
Phospham 238.
Phosphate 232.
Phosphite 232.
Phosphonium 143.
Phosphor 138.
Phosphorbromide 147.
Phosphorbronze 376.
Phosphorchloride 145.
Phosphorfluorid 148.
Phosphorjodide 147.
Phosphorige Säure 233.
Phosphorit 328.
Phosphoroxychlorid 146.
Phosphorpentoxyd 236.
Phosphorsäure 234.
Phosphorsäureanhydrid 236.
Phosphorsalz 329.
Phosphorsulfide 237.
Phosphorsulfochlorid 147, 237.
Phosphorwasserstoffe 141, 144.
Photographie 382.
Pinksalz 411.
Platin 460, 466.
Platinbasen 469.
Platinerz 461.
Platinmetalle 460.
Platinmohr 467.
Platinsäure 468.
Platinschwamm 35, 462.
Pollux 315.
Polykieselsäuren 259.
Polysäuren 207, 232, 424.
Polythionsäuren 212.
Porzellan 398.
Pottasche 311.
Praecipitat 364.
Praeparirsalz 411.
Proportionen, constante 64.
„ multiple 66.
Puddelprocess 446.
Puddelstahl 446.
Purpureokobaltchlorid 458.
Pyrit, s. Schwefelkies.
Pyroantimonsäure 243.
Pyrolusit 438.
Pyrophor-eisen 448.
Pyrophosphorsäure 234.
Pyrosäuren, s. Polysäuren.
Pyroschwefelsäure 209.
Pyrosulfurylchlorid 212.
Pyrrhosiderit 451.

Q.

Quadrantoxyde 289.
Quarz 257.
Quecksilber 358, 360.
Quecksilberoxydverbindungen 363.
Quecksilberoxydulverbindungen 361.

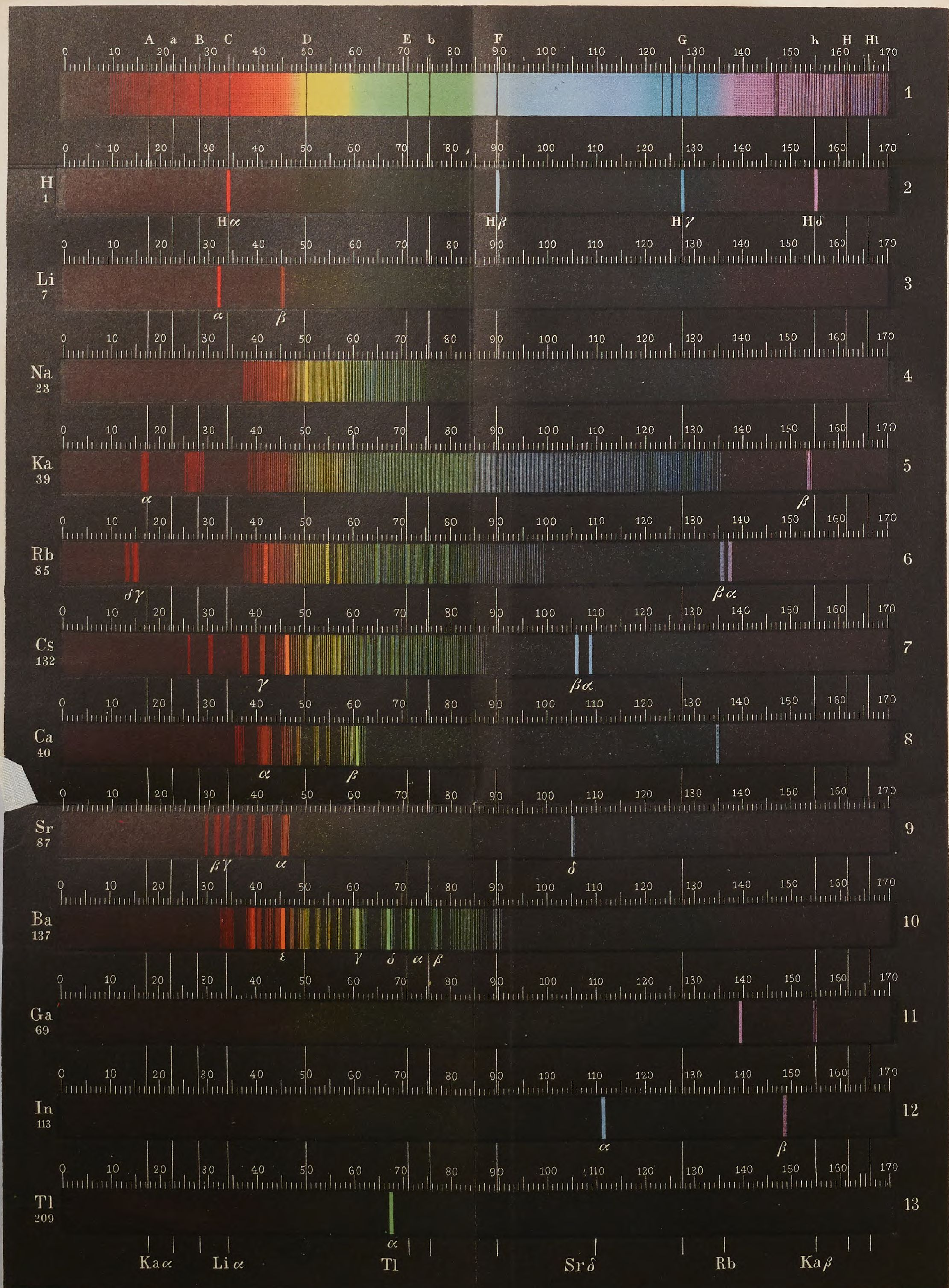
R.

Radicale, s. Reste.
Raseneisenstein 451.

Reaction, endothermische 15, 59.
„ exothermische 14, 59.
„ umgekehrte 61.
Realgar 241.
Reduction 81, 167.
Reste 181, 187, 190.
Rhodium 460, 464.
Roheisen 444.
Roseokobaltchlorid 458.
Rose's Metall 419.
Rothbleierz 420.
Rotheisenstein 451.
Rothgiltigerz 377.
Rothkupfererz 372.
Rothspiessglanzerz 244.
Rothzinkerz 354.
Rubidium 302, 314.
Rubin 390, 392.
Ruthenium 462, 460.
Rutil 261.

S.

Säuren 51, 80, 189, 292.
Säureradicale 190.
Salmiak 328.
Salmiakgeist 131.
Sal mikrocosmicum 329.
Salpeter 310, 324.
Salpetersäure 218.
„ rauchende 220.
Salpetersäureanhydrid 221.
Salpetrige Säure 222.
Salzbilder 39.
Salze 51, 80, 188, 289, 297.
„ basische 290.
Salzsäure 51.
Samarium 400.
Samarskit 400.
Saphir 395.
Sassolin 265.
Sauerstoff 76.
Sauerstoffsäuren 51.
Scandium 388, 399.
Scheelbleierz 431.
Scheele's Grün 375.
Scheelit 431.
Scheidewasser = Salpetersäure.
Schiesspulver 311.
Schlacke 446.
Schlippe's Salz 244.
Schmiedeeisen 445.
Schnellloth 413.
Schrifterz 384.
Schwefel 105, 116.
Schwefelammonium 330.
Schwefelblume 105.
Schwefelchloride 113.
Schwefeldioxyd 198.
Schwefelheptoxyd 202.
Schwefelkies 452.
Schwefelkohlenstoff 254.
Schwefelleber 314, 341.
Schwefelmilch 107.
Schwefelsäure 204.
Schwefelsäureanhydrid 202.
Schwefelsäure, englische 207.
„ rauchende 209.
Schwefelsesquioxyd 201.
Schwefeltrioxyd 202.
Schwefelwasserstoff 109.
Schweflige Säure 200.
Schweisseisen 447.
Schweizer's Reagens 374.
Schwermetalle 278, 346.
Schwerspath 342.
Selen 115.
Selendioxyd 215.
Selensäure 215.
Selenwasserstoff 115.
Serpentin 351.
Sicherheitslampe von Davy 168.
Silber 366, 377.
Silberglanz 377, 383.
Silbermünzen 379.
Silbernitrat 382.
Silberoxyde 379.
Silicate 260.
Silicium 170.
Siliciumchlorid 171.
Siliciumchloroform 173.
Siliciumdioxyd 257.
Siliciumdisulfid 260.
Siliciumfluorid 173.
Siliciumfluorwasserstoff 174.
Siliciumwasserstoff 171.
Smalte 457.
Smaragd 352.



A a B C D E b F G h H H1
H 1
Hα Hβ Hγ Hδ
Li 7
α β
Na 23
Ka 39
α β
Rb 85
δγ βα
Cs 132
γ βα
Ca 40
α β
Sr 87
βγ α δ
Ba 137
ε γ δ α β
Ga 69
In 113
α β
Tl 209
α
Kaα Liα Tl Srδ Rb Kaβ
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13

Smirgel 392.
Soda 321.
Soolquellen 317.
Spath, isländischer 329.
Spatheisenstein 450.
Specifisches Gewicht der Gase 33. 67.
Specif. Gewicht der Metalle 276.
Specif. Volum 277.
Specif. Wärme 279.
Spectralanalyse 469.
Speiskobalt 456.
Spiegeleisen 444.
Spinelle 394.
Stabeisen 444.
Stahl 444.
Stalactite 340.
Stannate 407, 411.
Stanniol 408.
Stanniverbindungen 407.
Stannoverbindungen 407.
Stassfurter Salze 303, 307, 349.
Status nascendi 43, 74, 102.
Steinkohle 159.
Steinsalz 317.
Stickstoff 119, 156.
Stickstoffdioxyd 222.
Stickstoffoxyd 226.
Stickstoffoxydul 228.
Stickstoffpentoxyd 221.
Stickstofftetroxyd 222.
Stickstofftrioxyd 221.
Strass 340.
Strontianit 341.
Strontium 332, 341.
Structur, chemische 183.
Sublimat 363.
Suboxyde 289.
Substitution 169.
Sudsalz 317.
Sulfaminsäure 212.
Sulfate = Salze d. Schwefels.
Sulfide 108, 110.
Sulfite 200.
Sulfogruppe 213.
Sulfokohlensäure 255.
Sulfosalze 241, 255.
Sulfur auratum 244.
Sulfurylchlorid 211.
Sumpfgas s. Grubengas.
Superoxyde 289.
Superphosphat 329.
Sylvin 307.
Sympathetische Tinte 456.

T.

Talk 351.
Talkspath 347.
Tantal 246.
Tellur 115.
Tellurdioxyd 215.
Tellursäure 216.
Tellurwasserstoff 116.
Tension der Dämpfe 88.
Terbium 400.
Tetrathionsäure 214.
Thallium 401, 403.
Thalliumglas 406.
Thalliumsäure 406.
Thenard's Blau 457.
Thermische Atomgewichte 283.
Thermochemie, Grundsätze der, 12, 59, 90, 103, 117, 203, 230, 257, 299, 302, 357.
Thierkohle 159.
Thionylchlorid 200.
Thioschwefelsäure 213.
Thon 397.
Thonerde 392.
Thorit 262.
Thorium 262.
Thulium 10.
Tinkal 325.
Titan 261.
Titaneisen 261.
Tombak 376.
Torf 159.
Triphyllin 326.
Trithionsäure 214.
Tungstein 431.
Turnbull's Blau 455.
Turpetum minerale 365.

U.

Uchatiusstahl 447.
Ueberchlorsäure 192.
Ueberjodsäure 194.
Uebermangansäure 440.

Uebersättigte Lösungen 319.
Ultramarin 398.
Unterbromige Säure 193.
Unterchlorige Säure 190.
Unterphosphorige Säure 232.
Unterphosphorsäure 234.
Untersalpetersäure 222.
Untersalpetrige Säure 229.
Unterschweflige Säure 213.
Unterschwefligsaures Natron 320.
Uran 432, 419.
Uranate 433.
Urangelb 433.
Uranglas 434.
Uranpecherz 432.
Uranyl 432.

V.

Valenz 179, 184, 272.
Vanadin 245.
Vanadinsäure 246.
Varec 45, 321.
Verbindungen, bestimmte 90, 286.
„ atomistische 185.
„ endothermische 15, 59.
„ exothermische 14, 59.
„ moleculare 185.
„ unbestimmte 90, 286.
Verbindungstypen 273, 359, 369, 380, 420, 435.
Vergoldung 383, 386.
Vernickelung 460.
Versilberung 383.
Vesbium 10.
Vitriolöl = Schwefelsäure.
Vivianit 450.

W.

Wärmeeinheit 59.
Wärme, latente 59, 87.
„ specifische 279.
Wasium 10.
Wasser 87, 97.
„ Bildungswärme des 91.
Wassergas 253.
Wasserglas 258, 311, 325.
Wasserstoff 28.
Wasserstoffhyperoxyd 100.
Wasserstoffhypersulfid 112.
Weissbleierz 416.
Weldonprocess 41.
Werksilber 378.
Werthigkeit s. Valenz.
Wismuth 155, 417.
Wismuthglanz 417.
Witherit 342.
Wolfram 419, 431.
Wolframbronze 432.
Wolframsäure 431.
Wollastonit 340.
Wood's Metall 419.

Y und Z.

Yttrium 399.
Ytterbium 400.
Zink 345, 352.
Zinkblende 353.
Zinkspath 354.
Zinkstaub 353.
Zinkvitriol 354.
Zinkweiss 354.
Zinn 175, 260, 406, 408.
Zinnchlorid 410.
Zinnchlorür 409.
Zinnober 365.
„ grüner 457.
Zinnoxyd 411.
Zinnoxydul 409.
Zinnsalz 409.
Zinnsäure 411.
Zinnstein 411.
Zinnsulfid 412.
Zinnsulfür 410.
Zircon 262.

Universitäts-Buchdruckerei von Carl Georgi in Bonn.

BIBLIOTHECA REGIA MONACENSIS

VSB Verlags- u.
Sortimentsbuchbinderei GmbH
vormals Bayer. Schwerstbeschädigten
Arbeitsfürsorge e.V.
Barlachstr. 26, 8 München 40
Tel. 3 06 16-524 + 440

Bayerische StaatsBibliothek
Münchener DigitalisierungsZentrum Digitale Bibliothek

Richter, Victor <<von>>,

Lehrbuch der anorganischen Chemie

Bonn 1886

Chem. 256 ca
urn:nbn:de:bvb:12-bsb11582330-8